

Untersuchungen zur Dehydratisierung und zur Pinacolumlagerung von Diolen in heißem Hochdruckwasser



Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Matthias Jung

aus Darmstadt

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H.J. Lindner

Tag der Einreichung: 13.05.2005

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2005

Darmstadt 2005

D 17

Diese Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit von November 1997 bis Mai 2005 durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel, der mir diese interessante Arbeit ermöglichte. Seine stetige Diskussionsbereitschaft und sein Interesse waren bei der Durchführung der Arbeit stets förderlich.

Allen derzeitigen und allen ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, insbesondere allen ehemaligen und derzeitigen Doktoranden und Diplomanden aus dem Bereich der SCF danke ich für immer vorhandene Diskussionsbereitschaft in dienstlichen, wie privaten Angelegenheiten und die gute Arbeitsatmosphäre.

Bei den Mitarbeitern der Institutswerkstätten möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die schnelle Erledigung meiner Aufträge bedanken.

Ein besonderer Dank gilt der BASF AG, Ludwigshafen für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Dank möchte ich meiner Frau Simone und meinen beiden Kindern Lisa Marie – Sophie und Tim – Julian Carl sagen, die immer ein besonderer Quell der Motivation für mich waren.

für Simone, Lisa Marie – Sophie und Tim – Julian

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M.Jung, H. Vogel, P.Zehner, *Chemie in überkritischem Wasser*, Angew. Chem. 1111, **1999**, 3180 – 3196.

M. Jung, S. Hain, H. Vogel, *Umwandlung von 1,2 – Diolen aus nachwachsenden Rohstoffen in die entsprechenden Aldehyde*, Arbeitsbericht zum Max – Buchner Forschungsstipendium, http://www.dechema.de/data/dechemaneu_/mbf/2260.pdf.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen	
AD	Außendurchmesser
Et(OH) ₂	1,2 - Ethandiol
EOA	Ethanal
FTIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
GAS	Gas-anti-solvent
GC - MS	Gaschromatographie - Massenspektrometrie
H	Hahn
HOAc	Essigsäure
HPLC	High pressure liquid chromatography
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
KP	Kritischer Punkt
M	aktivierter Komplex
Me	Metall
MeOAc	Metallacetat
MSR	Messen, Steuern, Regeln
MV	Magnetventil
NV	Nadelventil
OKEP	Oberer kritischer Punkt
POH	1,2 -Propandiol
POA	Propanal
RESS	Rapid expansion of supercritical solutions
rt	Retentionszeit
SAS	Supercritical antisolvent
SCF	Supercritical fluid
SCW	Supercritical water
SCWO	Supercritical water oxidation
SFC	Supercritical fluid chromatography
TP	Tripelpunkt
UKEP	Unterer kritischer Punkt

Lateinische Formelzeichen		Dimension
ΔV^\ddagger	Aktivierungsvolumen	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
\bar{V}	Molares Volumen	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
ΔG^\ddagger	Aktivierungsenthalpie	kJ mol^{-1}
ΔV_R^\ddagger	Aktivierungsvolumen reaktionsspezifischer Term	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
ΔV_S^\ddagger	Aktivierungsvolumen intrinsischer Term	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\Delta V_{\text{Komp}}^\ddagger$	Aktivierungsvolumen – kompressibilitätsspezifischer Term	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\Delta V_{\text{Diff}}^\ddagger$	Aktivierungsvolumen diffusionspezifischer Term	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$\Delta V_{\text{elek}}^\ddagger$	Aktivierungsvolumen elektrostatischer Term	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
ΔV_P^\ddagger	Aktivierungsvolumen Phasenverhalten	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
\dot{V}	Volumenfluss	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}, \text{L s}^{-1}$
\dot{m}	Massenfluss	$\text{g s}^{-1}, \text{kg s}^{-1}$
A	präexponentieller Faktor	
A	korrosionsbelastete Oberfläche	cm^2
a, b	Reaktionsordnung der jeweiligen Korrosionsreaktion	-
c	Stoffmengenkonzentration	mol cm^{-3}
D	Selbstdiffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
F	Anzahl der Freiheitsgrade eines Systems	-
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion	-
G	Freie Enthalpie	kJ mol^{-1}
K	Zahl der unabhängigen Komponenten eines Systems	-
k	Geschwindigkeitskoeffizient	(verschieden)
k	Geschwindigkeitskonstante der Korrosion	$\text{mg cm}^2 \text{a}^{-1} \text{mol}^{-(a+b)}$
K_A	Säuredissoziationskonstante	(verschieden)
k_B	Boltzmann – Konstante	$1,38066 \cdot 10^{-23} \text{J K}^{-1}$
k_t	isotherme Kompressibilität	Pa^{-1}
K_w	Ionenprodukt des Wassers	$10^{-14} \text{mol}^2 \text{L}^{-2}$
M	Molare Masse	g mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
N	Anzahl der Kessel	-
N_A	Avogadro – Konstante	$6,02205 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$
p	Druck	Pa
pK_w	negativer dekadischer Logarithmus des Ionenproduktes von Wasser	-
R	Gaskonstante	$8,314151 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
r	Radius	
r_v	Reaktionsgeschwindigkeit, volumenbezogen	$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}, \text{mol s}^{-1} \text{L}^{-1}$
S	Entropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S	Selektivität	%

Lateinische Formelzeichen		
T	Temperatur	°C, K
t	Zeit	s
U	Umsatz	%
V_R	Reaktorvolumen	m ³ , cm ³
$w(t)$	Verweilzeitspektrum	s ⁻¹
x	Stoffmengenanteil	% (mol mol ⁻¹)
\mathcal{R}_i	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s ⁻¹
Griechische Formelzeichen		
		Dimension
$\bar{\alpha}$	Polarisierbarkeit	
ν	stöchiometrischer Koeffizient	-
χ	flächenbezogene Massenänderungsgeschwindigkeit	g s ⁻¹ cm ⁻²
τ	Verweilzeit	s
δ	Partiellladung	-
ϵ	Dielektrizitätskonstante	
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	8,854187 * 10 ⁻¹² F m ⁻¹
ϵ_r	Relative statische Dielektrizitätskonstante	-
η	Dynamische Viskosität	Pa s
μ	Dipolmoment	D
ρ	Dichte	g cm ⁻³ , kg L ⁻¹
π	Zahl der Phasen eines Systems	-
ξ	Reaktionslaufzahl	mol
Indices		
A	Komponente A	
B	Komponente B	
c	Kennzeichnung des kritischen Zustandes	
i	Komponente i	
M	aktivierter Komplex	
* unter Normbedingungen		

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. AUFGABENSTELLUNG	2
3. THEORETISCHER TEIL	4
3.1 ÜBERKRITISCHER ZUSTAND	4
3.2 ÜBERKRITISCHES WASSER	6
3.2.1 Struktur des Wassers	6
3.2.2 Dichte des Wassers	11
3.2.3 Dielektrizitätskonstante von Wasser	12
3.2.4 Autoprotolyse des Wassers (Dissoziationskonstante)	13
3.2.5 Transporteigenschaften des Wassers	15
3.2.6 Löslichkeitseigenschaften von Wasser	17
3.3 PHASENVERHALTEN BINÄRER MISCHUNGEN	20
3.4 REAKTIONSKINETIK	24
3.4.1 Reaktionsgeschwindigkeit	24
3.4.2 Temperatureinfluss	25
3.4.3 Druckeinfluss	26
3.5 KORROSION IM NAH- UND ÜBERKRITISCHEN WASSER	30
3.6 WERKSTOFFANFORDERUNGEN IM NAH- UND ÜBERKRITISCHEN WASSER	32
3.7 ANWENDUNG ÜBERKRITISCHER FLUIDE	33
3.8 DEHYDRATISIERUNGEN VON ALKOHOLEN IN SCW	35
3.8.1 Stand der Technik bezüglich Pinakol-Umlagerungen	40
3.8.2 Pinakol-Umlagerungen in SCW	42
4. EXPERIMENTELLER TEIL	45
4.1 KONTINUIERLICHE HOCHDRUCKANLAGE (STRÖMUNGSROHR)	45
4.1.1 Anlagenaufbau (Strömungsrohr)	45
4.1.2 Verweilzeitverhalten (Strömungsrohr)	48
4.1.3 Versuchsbeschreibung (Strömungsrohr)	54
4.2 DISKONTINUIERLICHE HOCHDRUCKANLAGE (AUTOKLAV)	55
4.2.1 Anlagenaufbau (disk. Hochdruckanlage)	55
4.2.2 Versuchsbeschreibung (disk. Hochdruckanlage)	56
4.3 KONTINUIERLICHE HOCHDRUCKANLAGE (TREIBSTRAHLREAKTOR)	56
4.3.1 Treibstrahlreaktor	57
4.3.2 Anlagenaufbau (Treibstrahlreaktor)	59
4.3.3 Durchmischungsverhalten und Verweilzeitverhalten (Treibstrahlreaktor)	59
4.3.4 Versuchsbeschreibung (Treibstrahlreaktor)	61
4.4 SICHTZELLE –PHASENGLEICHGEWICHTSAPPARATUR	61
4.5 ANALYTIK	65
4.5.1 GC – MS	65
4.5.2 HPLC	68
5. ERGEBNISSE	70
5.1 SCREENING- UND STABILITÄTSVERSUCHE	70
5.1.1 1- Methoxy-2-propanol	71
5.1.2 2,2'-Dihydroxypropylether (Dipropylenglykol)	72
5.1.3 2,2'-Dihydroxydiethylether (Diethylenglykol)	74
5.1.4 1,5-Pentandiol	75
5.1.5 1,6-Hexandiol	76
5.1.6 2- Methyl-1,3-butadien (Isopren)	78
5.1.7 Ethanal/ 1,2 - Ethandiol	80
5.1.8 Propanal/ 1,2 - Propandiol	80
5.2 DEHYDRATISIERUNG VON 1,2-PROPANDIOL	81
5.2.1 Temperatureinfluss	82
5.2.2 Druckeinfluss	89

5.2.3 Säureeinfluss	91
5.2.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	93
5.2.5 Berechnung der Aktivierungsenergie	96
5.2.6 Berechnung des Aktivierungsvolumens	96
5.3 DEHYDRATISIERUNG VON 1,2 – ETHANDIOL	98
5.3.1 Temperatureinfluss	99
5.3.2 Druckeinfluss	103
5.3.3 Säureeinfluss	105
5.3.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ohne Säurezusatz	109
5.3.5 Berechnung der Aktivierungsenergie	110
5.3.6 Berechnung des Aktivierungsvolumens	110
5.4 DEHYDRATISIERUNG VON 1,5-PENTANDIOL	111
5.4.1 Temperatureinfluss	112
5.4.2 Druckeinfluss	116
5.4.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Berechnung der Aktivierungsenergie	118
6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	119
6.1 SCREENING – UND STABILITÄTSVERSUCHE	119
6.2 DEHYDRATISIERUNG VON 1,2 – PROPANDIOL	122
6.2.1 Temperatureinfluss	126
6.2.2 Der Dichte- und Druckeinfluss	129
6.2.3 Säureeinfluss	133
6.3 DEHYDRATISIERUNG VON 1,2 – ETHANDIOL	138
6.3.1 Säureeinfluss	140
6.3.2 Temperatureinfluss	141
6.3.3 Der Dichte- und Druckeinfluss	143
6.4 DEHYDRATISIERUNG VON 1,5 – PENTANDIOL	146
6.4.1 Der Dichte- und Druckeinfluss	150
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	150
8. LITERATURVERZEICHNIS	155
9. ANHANG	162
9.1 HERSTELLERLISTEN	162
9.1.1 Chemikalien	162
9.1.2 Geräte und Ersatzteile	164
9.2 TABELLEN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON 1,2 - PROPANDIOL	168
9.3 TABELLEN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON 1,2 - ETHANDIOL	175
9.4 TABELLEN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON 1,5 – PENTANDIOL	181

1. Einleitung

Die Existenz kritischer Fluide wurde schon im 19. Jahrhundert nachgewiesen. Die ersten technischen Anwendungen kritischer Fluide erfolgten erst in der Mitte des 20. Jahrhunderts im Bereich der thermischen Verfahrenstechnik mit überkritischem Kohlendioxid; erste Verfahren waren hier die Entkoffeinierung von Kaffee und die Hopfenextraktion. Weitere technische Anwendungsmöglichkeiten von überkritischen Fluiden, meist von überkritischem Kohlendioxid, sind z. B. die überkritische Fluidchromatographie (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) und die Erzeugung von Mikropartikeln (RESS-Prozess, Rapid Expansion of Supercritical Solution oder GAS-Prozess, Gas-Anti-Solvent). Seit Beginn der 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wird verstärkt das Potential überkritischer Fluide als Lösungsmittel und auch als Reaktionspartner in der Synthesechemie erforscht und auch teilweise technisch eingesetzt.

Hier gewinnt Wasser als überkritisches Reaktionsmedium und – partner immer mehr an Aufmerksamkeit. Ausgangspunkt für diese Entwicklung war die Abfall- und Entsorgungswirtschaft. Hier wurde nach neuen Wegen zur Entsorgung biologisch schwer abbaubarer Stoffe wie z.B. militärischer Kampfstoffe geforscht. Solche Stoffe lassen sich durch überkritische Naßoxidation (Supercritical Water Oxidation, SCWO) in weniger toxische und leichter abbaubare Substanzen umwandeln.

Als überkritisches Medium für die Synthesechemie hat Wasser bislang keine große Rolle gespielt, rückt jedoch immer mehr in den Blickpunkt der Forschung, da gerade Wasser im überkritischen Zustand eine Reihe von Vorteilen gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln bietet. Wasser ist billig, weder brennbar noch explosiv, noch toxisch, so dass es sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht ein ideales Lösungsmittel darstellt. Die physikalischen Eigenschaften von Wasser lassen sich, wie bei keinem anderen Reaktionsmedium, durch Änderung von Druck und Temperatur beeinflussen. So lassen sich z.B. ohne weiteres Dielektrizitätskonstanten typischer organischer Lösungsmittel einstellen. Unpolare organische Stoffe und Gase, die unter Normalbedingungen wasserunlöslich sind, zeigen in überkritischem Wasser eine gute Löslichkeit, so dass Stofftransporthemmungen durch Phasengrenzen im überkritischen Bereich entfallen. Die starke Autoprotolyse des Wasser, gerade im nahkritischen Bereich, unterstützt den Ablauf säure- oder basenkatalysierte Reaktionen wie z. B. Dehydratisierungen,

so dass oft auf den Zusatz von Säuren oder Basen verzichtet werden kann. Daher kann Dehydratisierungen, gefolgt von polaren Umlagerungen, wie z.B. die Pinacolumlagerung, gerade im nahkritischen Wasser ein hohes Synthesepotenzial zugetraut werden.

Bei der Verfahrensentwicklung kann unter Umständen auf Aufarbeitungsschritte verzichtet werden, indem man die eigentliche Reaktion in überkritischem Wasser durchführt. Beim anschließenden Entspannen ändern sich die Lösemitteleigenschaften des Wasser so stark, dass sich die Reaktionslösung, natürlich in Abhängigkeit von der Löslichkeit der gebildeten Produkte in Wasser unter Normalbedingungen, entmischt und eine zweite organische Phase bildet, die sehr viel einfacher aufzuarbeiten ist.

Als nachteilig erweisen sich die hohen Investitionskosten und die hohen laufenden Kosten. Es müssen spezielle Legierungen eingesetzt werden, da herkömmliche Werkstoffe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen – die kritischen Daten von Wasser sind 374,2 °C und 22,1 MPa – insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff oder Halogenen stark korrodieren.

2. Aufgabenstellung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Dehydratisierungsreaktionen in nah- und überkritischem Wasser. Hierbei sollten insbesondere polare Umlagerungen, wie z.B. die Pinacolumlagerung und intramolekulare Zyklisierungen beachtet werden. Im ersten Schritt sollten in einem Batch – Reaktor die Produktspektren verschiedener Reaktionen von Modelledukten unter nah- und überkritischen Bedingungen bestimmt werden. Zur Durchführung der Untersuchungen war es erforderlich, eine diskontinuierliche Versuchsanlage mit einem geeigneten Dosiersystem aufzubauen. Anschließend sollten kinetische Messungen zu ausgewählten Reaktionen in verschiedenen kontinuierlichen Reaktoren, die dafür modifiziert werden mussten, durchgeführt werden. Hierbei sollten sowohl Druck- und Temperatureinflüsse als

auch Säurezusätze untersucht werden. Zur Aufklärung des Produktspektrums wurden vorhandene Analysensysteme umgebaut. Zur Auswertung der kinetischen Daten sollten die Dichten und das Mischungsverhalten der Reaktionssysteme in einer Hochdrucksichtzelle bestimmt werden. Die folgende Gliederung gibt eine Übersicht über die untersuchten Reaktionssysteme:

1. Dehydratisierung und anschließende Pinakolumlagerung von 1,2 - Propandiol

Die Dehydratisierung und anschließende Umlagerung von 1,2 - Propandiol zu Propanal wird unter Normbedingungen unter Zusatz starker Mineralsäuren durchgeführt, deren Einsatz durch Reaktionsführung in nah- und überkritischem Wasser vermieden werden kann. Im Weiteren sollte aufgeklärt werden, ob die Reaktion über eine stabile, zyklische Zwischenstufe abläuft.

2. Dehydratisierung und anschließende Pinakolumlagerung von 1,2 – Ethandiol

Die Dehydratisierung und anschließende Umlagerung von 1,2 - Ethandiol zu Ethanal verläuft analog der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol. Hier galt es auch aufzuklären, ob die Reaktion über eine zyklische Zwischenstufe abläuft. Des Weiteren ist der Einfluss von Säurezugaben auf die Reaktion abzuklären.

2. Dehydratisierung 1,5 – Pentandiol

Die Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol wird unter Zugabe von starken Mineralsäuren durchgeführt. Bei der Reaktion bildet sich neben anderen Produkten durch eine intramolekulare Zyklisierung auch Tetrahydropyran. Es sollte untersucht werden, ob sich in nah- und überkritischem Wasser Tetrahydropyran bildet oder ob ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen wird. Von besonderem Interesse war auch, ob man auf die Zugabe von Säure verzichten kann.

3. Theoretischer Teil

3.1 Überkritischer Zustand

Untersuchungen von Baron Charles Cagniard de la Tour führten schon 1822 zur Entdeckung des kritischen Punktes. Die Bezeichnung für diesen Punkt geht auf Th. Andrews (1813-1885) zurück [Clifford 1999, Jessop 1999].

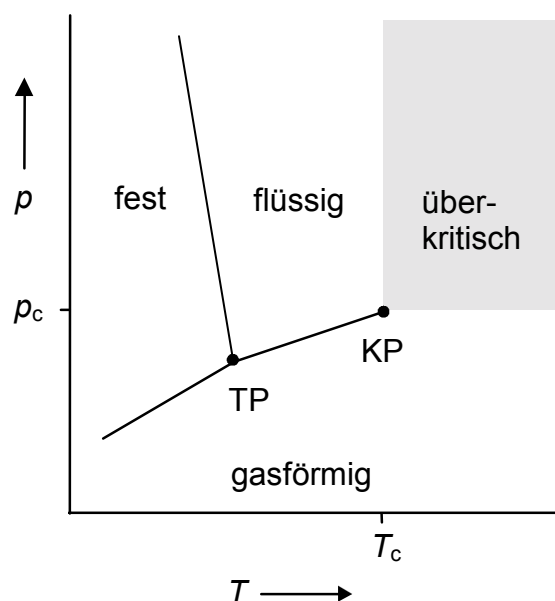


Abb. 3.1: Schematisches p - T -Diagramm des Wassers

Der kritische Punkt und damit verbunden der „Überkritische Zustand“ lassen sich anhand eines p - T -Diagramms, wie zum Beispiel des Wassers (siehe Abb. 3.1), erklären. Entsprechend den Aggregatzuständen lassen sich, ungeachtet jeglicher Festkörpermodifikation, drei Bereiche unterscheiden. Die Kurven, welche diese Bereiche voneinander trennen, stellen Gleichgewichtskurven dar, welche sich in einem Punkt treffen, dem Tripelpunkt (TP). Hier befinden sich alle drei Aggregatzustände im Gleichgewicht. Ausgehend vom Tripelpunkt verändert sich entlang der Dampfdruckkurve das Verhältnis zwischen der Gasphase und der Flüssigphase. Die Dichte der flüssigen Phase nimmt ab, während die Dichte der Gasphase zunimmt. Wie im Experiment zu beobachten ist, verschwindet nach einer kurzzeitigen Verdunklung (kritische Opaleszenz) die Phasengrenze zwischen den

beiden Phasen; ihre Dichten sind gleich. Der kritische Punkt, der durch den kritischen Druck p_c und die kritische Temperatur T_c charakterisiert wird, ist überschritten. Es liegt nur noch eine fluide Phase vor. Hieraus ergibt sich die Definition für den „Überkritischen Zustand“: Eine Substanz befindet sich oberhalb des kritischen Drucks (p_c) und der kritischen Temperatur (T_c) im überkritischen Zustand. Stoffe, die sich im überkritischen Zustand befinden, bezeichnet man als überkritische Fluide oder in Englisch als Supercritical Fluid (SCF). Die kritischen Daten sind stoffspezifische Konstanten. Die kritischen Drücke der meisten unpolaren Stoffe liegen zwischen 2 und 5 MPa, während bei polaren Stoffen diese Drücke höher liegen. In Tab. 3-1 sind die kritischen Daten einiger Stoffe wiedergegeben. [Reid 1984]

Tab 3.1: Kritische Daten einiger Stoffe [Reid 1987].

Stoff	$T_c / ^\circ\text{C}$	p_c / MPa	$\rho_c / \text{kg L}^{-1}$	$V_c / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Wasser	374,2	22,12	0,315	57
Wasserstoff	-240,2	1,29	0,031	64
Sauerstoff	-118,6	5,04	0,436	73
Methan	-82,8	4,60	0,162	99
Kohlendioxid	31,0	7,38	0,469	94
Ammoniak	132,4	11,35	0,235	73
Methanol	239,5	8,09	0,272	118

Überkritische Fluide vereinen in sich Eigenschaften von Gas- und Flüssigphase. Sie zeichnen sich durch niedrige Viskositäten und hohe Diffusionskoeffizienten bei hohen Teilchendichten aus. Bedingt durch die Dichteabhängigkeit vieler Stoffeigenschaften, lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften überkritischer Fluide über einen weiten Bereich durch Änderung der Dichte variieren. Die Dichte lässt sich in überkritischen Fluiden sehr leicht durch die Parameter Temperatur und Druck einstellen. Einen besonderen Aspekt bildet das Lösungsvermögen im überkritischen Gebiet, das ebenso druckabhängig ist. Stoffe die unter Normalbedingungen schlecht löslich sind werden im Überkritischen sehr viel besser gelöst. Dies begründet z. B. den Einsatz überkritischer Fluide als Extraktionsmittel.

3.2 Überkritisches Wasser

Wasser zeichnet sich gegenüber anderen Lösungsmitteln durch eine einzigartige Abhängigkeit seiner physikalischen Eigenschaften von Druck- und Temperatur aus. So ändert sich die relative Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r = 78,5$ unter Normbedingungen auf sehr niedrige Werte im überkritischen Bereich. Dies führt dazu, dass gerade organische Stoffe sich unter diesen Bedingungen sehr gut in Wasser lösen.

3.2.1 Struktur des Wassers

Die Eigenschaften des Wassers werden hauptsächlich durch den strukturellen Aufbau und die Ladungsverteilung im polaren Wassermolekül bestimmt.

Das Molekül zeigt bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares einen nahezu tetraedrischen Aufbau (Winkel: $104,4^\circ$). Die O-H-Bindungslänge beträgt $0,096\text{ nm}$. Die Elektronegativitätsdifferenz beträgt $1,4$, so dass man von einer polaren Atombindung sprechen kann. Die unsymmetrische Ladungsverteilung führt zu einem Dipolmoment μ von $1,85\text{ D}$. Hierdurch wird der Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt, welche für das anomale Verhalten des Wassers verantwortlich sind.

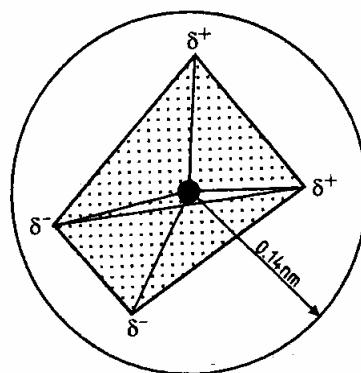


Abb. 3.2: Vier-Punktladungsmodell von Wasser: Die Partialladung δ^+ bezeichnet das Proton, während δ^- für das freie Elektronenpaar steht [Weingärtner1996].

Im festen Zustand nimmt Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur verschiedene Kristallmodifikationen an. Die stabilste Form ist das hexagonale Eis Ih (siehe Abb. 3.3), welches isomorph mit der Siliciumdioxidmodifikation Tridymit ist. Hier ist jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben, wobei die Wasserstoffatome genau auf der Sauerstoff-Sauerstoff-Verbindungsline liegen. Die Sauerstoff – Sauerstoff - Abstand beträgt 0,276 nm.

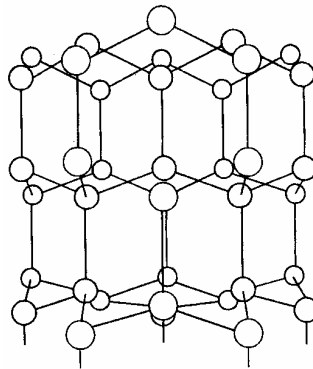


Abb. 3.3: Struktur von hexagonalem Eis Ih. Die Kugeln entsprechen den Sauerstoffatomen [Weingärtner 1996].

Beim Übergang in den flüssigen Zustand bricht diese strenge dreidimensionale Anordnung (Fernordnung) zusammen. Bedingt durch die Wasserstoffbrückenbindungen bleibt allerdings eine Nahordnung erhalten. Mit steigender Temperatur wird dieses Netzwerk zunehmend deformiert und die Orientierung nimmt ab. Wie durch Berechnungen [Gupta 1992, Kalinichev 1991] und IR-spektroskopische Untersuchungen von HDO in Wasser [Frank 1973] nachgewiesen werden konnte, nehmen mit fallender Dichte Anzahl und Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen im überkritischen Bereich ab (vgl. Abb. 3.4 und Abb. 3.5).

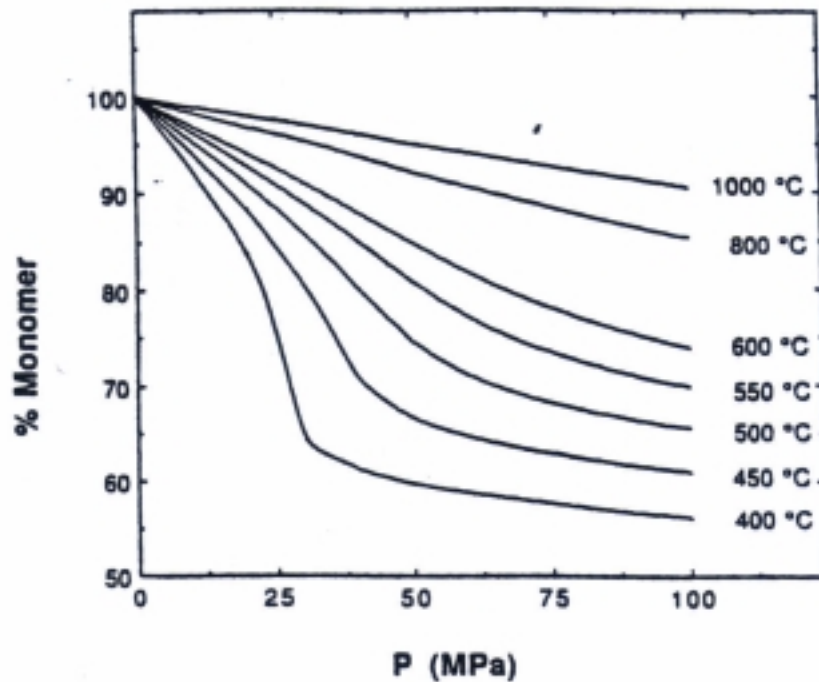


Abb. 3.4: Auftragung des prozentualen Anteils der H_2O -Monomere gegen den Druck in SCW
[Gupta 1992].

Der Vergleich der in Abbildung 3.5 dargestellten IR-OD-Absorptionsbanden bei einer Wellenzahl von 2500 cm^{-1} zeigt, dass bei 30 °C noch eine große Bande vorliegt, was auf eine starke Wasserstoffbrückenvernetzung zurückzuführen ist, mit zunehmender Temperatur diese Bande kleiner wird und zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Dies wird durch die zur Temperatur proportional steigenden Deformation der Wasserstoffbrückenbindungen erklärt. Zusätzlich bedingt die ansteigende Fluktuation der Wasserstoffbrücken eine höhere Kraftkonstante, was zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenzahlen führt.

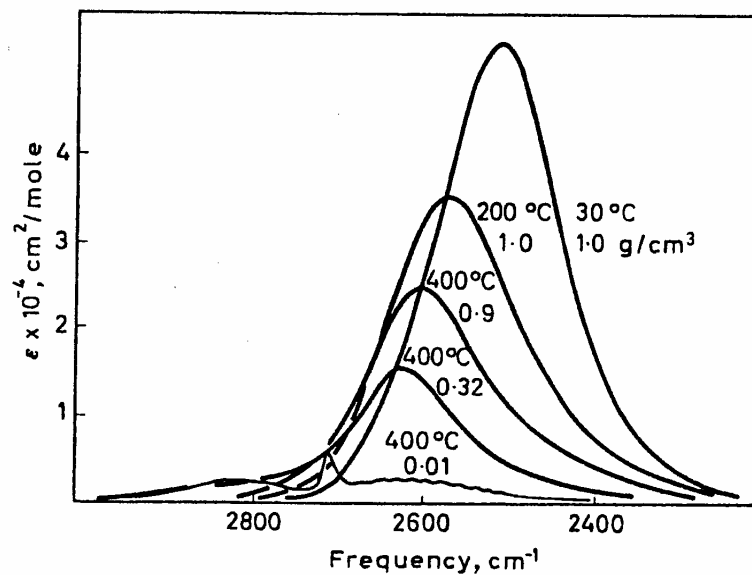


Abb. 3.5: IR – OD – Absorptionsbande von HDO in Wasser [Franck 1973].

Nach Berechnungen von Mizan [1995] bildet jedes Wassermolekül bei einer Temperatur von 300 K und einer Dichte von $996,5 \text{ kg m}^{-3}$ im Schnitt 3,13 Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dieser Mittelwert sinkt bei einer Temperatur von 773 K und einer Dichte von $659,3 \text{ kg m}^{-3}$ auf 1,44 Bindungen ab. Eine weitere Dichteerniedrigung auf $115,3 \text{ kg m}^{-3}$ führt bei konstanter Temperatur zum Absinken auf 0,46 Bindungen.

Bei einer Temperatur von 400 °C und einer Dichte $< 0,1 \text{ g/cm}^3$ (entspricht hier ca. 200 bar) lassen sich freie OH-Bindungen nachweisen [Franck 1967, Gorbaty 1995]. Wenn in diesem Bereich Cluster* existieren, so haben sie eine Größe von drei bis fünf Molekülen [Mizan 1995]. Die mittlere Lebensdauer einer Wasserstoffbrückenbindung beträgt unter normalen Bedingungen 0,6 ps, während sie in SCW auf 0,1 ps abnimmt [Mizan 1995].

Die Strukturänderung des Wassers hat direkten Einfluss auf die Dichte, welche für die Variation der physikochemischen Eigenschaften des Wassers verantwortlich ist. Abb. 3-6 gibt schematisch im Phasendiagramm die Änderung der Nahordnung

* Netzwerk, aufgebaut aus Wassermolekülen, welche über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind.

zwischen den Wassermolekülen in Abhängigkeit von der Dichte wieder. Bei hohen Dichten liegt eine räumliche Verknüpfung über Wasserstoffbrückenbindungen vor, während bei niederen Dichten sich dieses Netzwerk aufweitet. Bei Dichten kleiner als $0,1 \text{ g cm}^{-3}$ bilden sich Wassercluster mit „freien“ OH-Gruppen. Im gasförmigen Zustand liegt Wasser als Monomer vor.

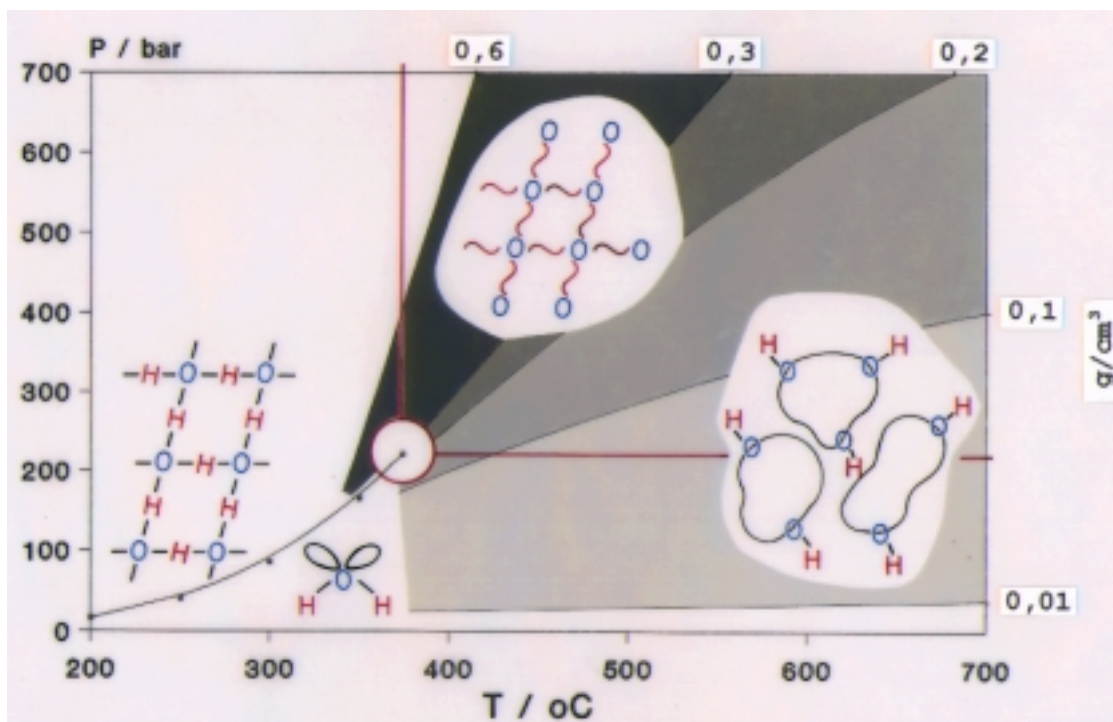


Abb. 3.6: Darstellung der Struktur des Wassers in Abhängigkeit von der Dichte.

3.2.2. Dichte des Wassers

Die Dichte ρ des Wassers wird durch Druck- und Temperatur stark beeinflusst (Abb. 3.7). Ausgehend von $1,000 \text{ kg L}^{-1}$ bei Normbedingungen (0°C und $1,013 \text{ bar}$), nimmt die Dichte mit steigendem Druck und steigender Temperatur ab [Maier 1966].

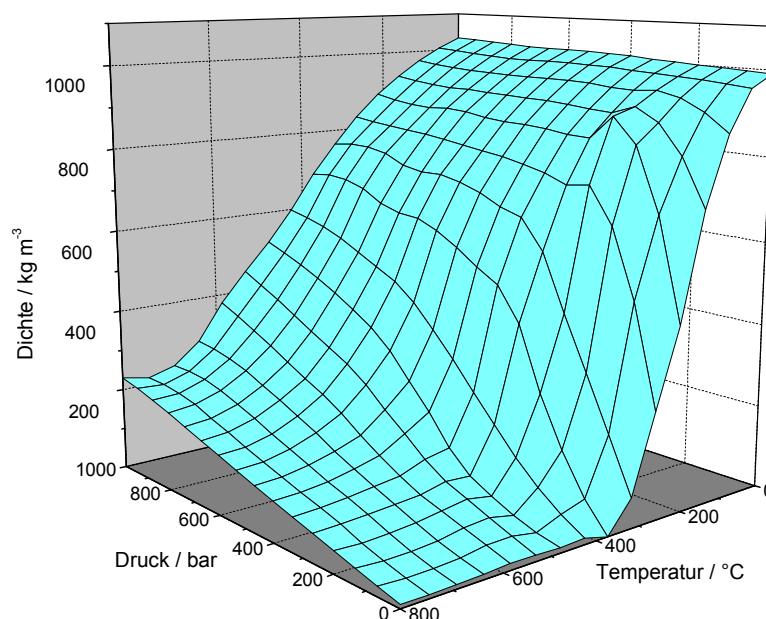


Abb. 3.7: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Haar 1984].

Die ρ_c beträgt nur noch $0,315 \text{ kg L}^{-1}$. Unter isobaren Bedingungen nimmt die Dichte mit steigender Temperatur ab. Umgekehrt steigt unter isothermen Bedingungen die Dichte mit dem Druck an. Gerade um den kritischen Punkt herum reagiert das System mit sehr hoher Sensitivität auf Temperatur- und Druckänderungen. So nimmt die isotherme Kompressibilität k_T um den kritischen Punkt herum sehr große Werte und ändert sich sehr stark bei nur geringer Temperatur- und Druckänderung.

3.2.3 Dielektrizitätskonstante von Wasser

Die relative Dielektrizitätskonstante ε eines Stoffes ist ein Maß für das Verhalten dieses Stoffes beim Einbringen in ein elektrisches Feld. Sie beeinflusst wesentlich das Lösungsverhalten dieses Stoffes. Je höher die Dielektrizitätskonstante ε ist, desto polarer ist ein Stoff. Der Zusammenhang zwischen Dipolmoment μ , mittlerer Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ und der Dielektrizitätskonstante ε ist in der Debye-Clausius-Mosotti-Gleichung gegeben:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\bar{\alpha} + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (\text{Gl. 3 -1})$$

Uematsu und Franck [Uematsu 1980] haben die Dielektrizitätskonstanten ε im Bereich bis 550 °C und 500 MPa untersucht. Unter Normalbedingungen hat Wasser einen relativ hohen Wert von 78,46 [Weingärtner 1996] und ist damit sehr polar. Aus diesem Grund zeigt Wasser unter Normalbedingungen hervorragende Lösungseigenschaften für polare Substanzen und Salze.

Die Dielektrizitätskonstante ε fällt mit steigender Temperatur und sinkender Dichte stark ab (s. Tab. 3.2 und Abb. 3.8). So sinkt ihr Wert bei 350 °C und 25 MPa (nahkritisches Wasser) auf 20,5 und ist vergleichbar mit den Dielektrizitätskonstanten leicht polarer organischer Lösungsmittel wie z. B. Aceton (20,7 bei 25 °C und 0,1 MPa). [Uematsu 1980] Eine Temperaturerhöhung führt zu weiterem Absinken von ε , so dass Werte im Bereich von unpolaren Lösungsmitteln erreicht werden.

So ist auch die verbesserte Löslichkeit organischer Substanzen in SCW zu erklären.

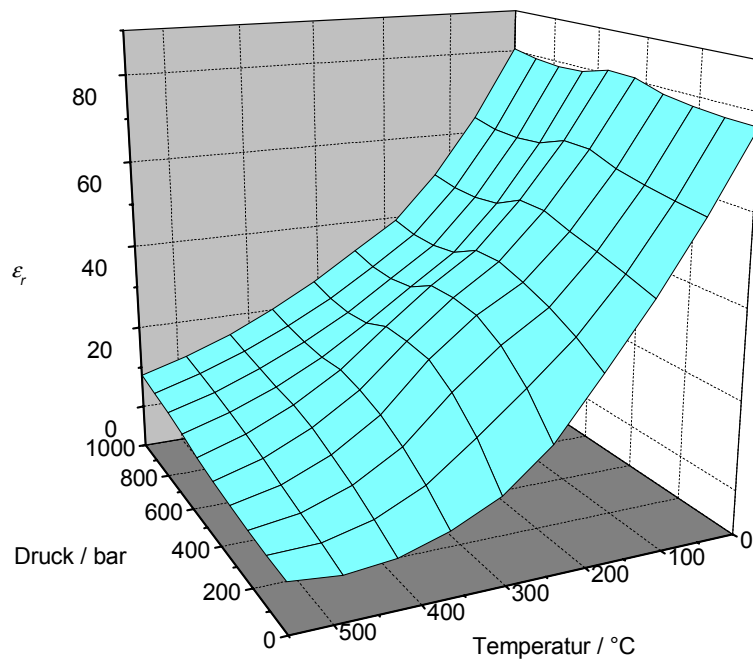


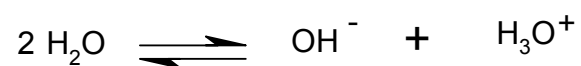
Abb. 3.8: Relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Uematsu 1980].

Tab 3.2: Relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Haar 1984].

$T / ^\circ\text{C}$	30 MPa	40 MPa	50 MPa
0	89,2	89,6	90,1
100	56,4	56,8	57,1
200	35,9	36,3	36,6
300	22	22,6	23,1
400	6	10,5	12,2
500	1,7	2,3	3,4

3.2.4 Autoprotolyse des Wassers (Dissoziationskonstante)

Unter Normbedingungen liegt Wasser kaum dissoziiert vor:



Als Maß für die Autoprotolyse des Wasser gilt das Ionenprodukt K_w , welches sich nach Aufstellen des Massenwirkungsgesetzes, unter Einbeziehung des nahezu konstanten Wertes für Wasser in die Gleichgewichtskonstante, ergibt. Unter Normbedingungen entspricht $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$. Zur besseren Darstellung wird die Gleichgewichtskonstante als pK_w , d.h. in der Form des negativen dekadischen Logarithmus angegeben. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Produktseite; Wasser ist stärker dissoziiert; der pK_w -Wert sinkt. Oberhalb des kritischen Punktes fällt die Eigendissoziation schnell ab. Mit steigender Dichte, d.h. bei erhöhtem Druck wird wieder eine verstärkte Autoprotolyse begünstigt, wie dies in Abbildung 3.9 zu sehen ist.

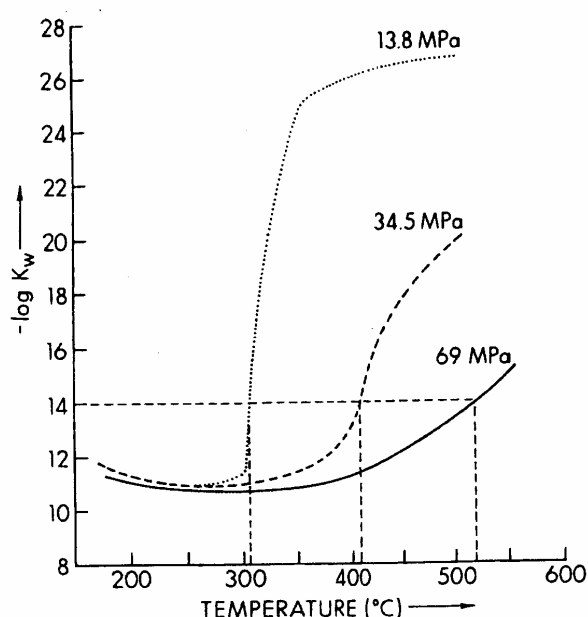


Abb. 3.9: Der pK_w für Wasser bei 13,5, 34,5 und 69 MPa [Ramayya 1987].

Marshall und Franck [Marshall 1981] gelang es nach Durchführung eigener Untersuchungen (Messung der Leitfähigkeit) und durch Vergleich mit vorhandenen Messdaten eine Gleichung zur Berechnung der Eigendissoziation des Wassers aufzustellen (grafische Darstellung s. Abb. 3.10):

$$\lg K_w = A + B(T/K) + C/(T/K)^2 + D/(T/K)^3 + [E + F7(T/K) + G/(T/K)^2] \cdot \lg(\rho/\text{gcm}^{-3})$$

$$A = -4,098, B = -3245,2, C = 2,2362 \cdot 10^5,$$

$$D = -3,984 \cdot 10^7, E = 13,957, F = -1262,3,$$

$$G = 8,5641 \cdot 10^5$$

(Gültigkeitsbereich: 0 – 1000 °C, 1 – 10000 bar)

(Gl. 3–2)

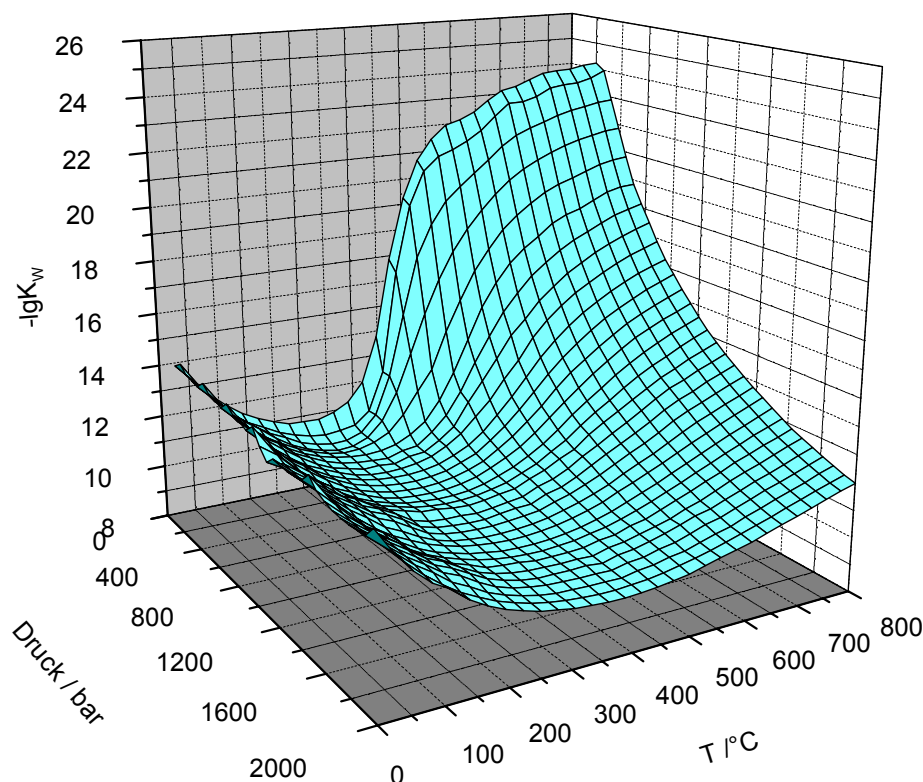


Abb. 3.10: Der $\lg K_w$ für Wasser als Funktion der Temperatur und des Druckes [Marshall 1981].

Stärker dissoziiertes Wasser, d. h. ein niedriger pK_w -Wert begünstigt ionische Mechanismen gegenüber nichtionischen (radikalischen) Mechanismen.

3.2.5 Transporteigenschaften des Wassers

Die **dynamische Viskosität** η beschreibt die innere Reibung eines Mediums. Sie ist ein Maß für Scherkräfte, verursacht durch den Impulstransport innerhalb eines Fluids. Die Viskosität η des Wassers zeigt je nach Dichte eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit. Im unterkritischen Bereich bei Dichten $\rho > 1,0 \text{ g cm}^{-3}$ nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Bei niedrigen Dichten $\rho < 0,8 \text{ g cm}^{-3}$ zeigt Wasser ein eher gastypisches Verhalten. Die dynamische Viskosität nimmt leicht mit steigender Temperatur zu [Tödheide 1982, Dudziak 1967]. Hieraus ergibt sich im Vergleich zu normalen Bedingungen im überkritischen Bereich eine sehr viel höhere Teilchenmobilität. Temperatur- und Druckverlauf der dynamischen Viskosität sind in Abb. 3-11 wiedergegeben.

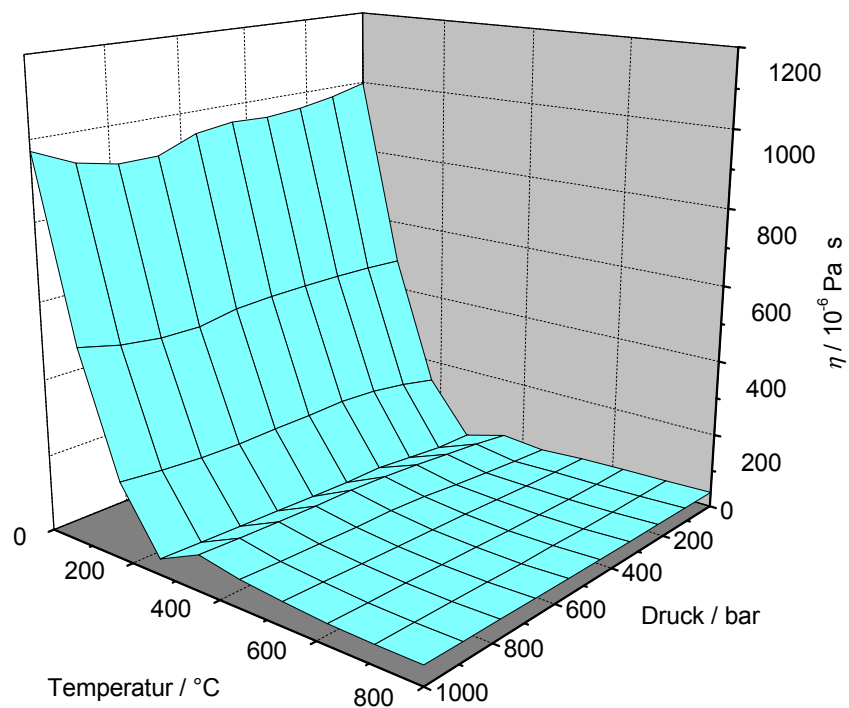


Abb. 3.11: Viskosität η von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [Dudziak 1967].

Der **Selbstdiffusionskoeffizient** D des Wassers (Abb. 3.12) verhält sich umgekehrt proportional zur Dichte [Jessop 1999]. Mit steigender Temperatur nimmt er zu und mit steigendem Druck ab. In überkritischem Wasser nimmt er gasähnliche Werte an [Lamb 1981]. Hierdurch werden schnelle diffusionskontrollierte Reaktionen beschleunigt, da Stoffaustauschwiderstände minimiert werden.

Nach Lamb [1981] ergibt sich folgender empirischer Zusammenhang zwischen der Dichte, der Temperatur und dem Diffusionskoeffizienten:

$$\rho \cdot D = 2,24 \cdot 10^{-6} \cdot T^{0,763} \quad (\text{Gl. 3 – 3})$$

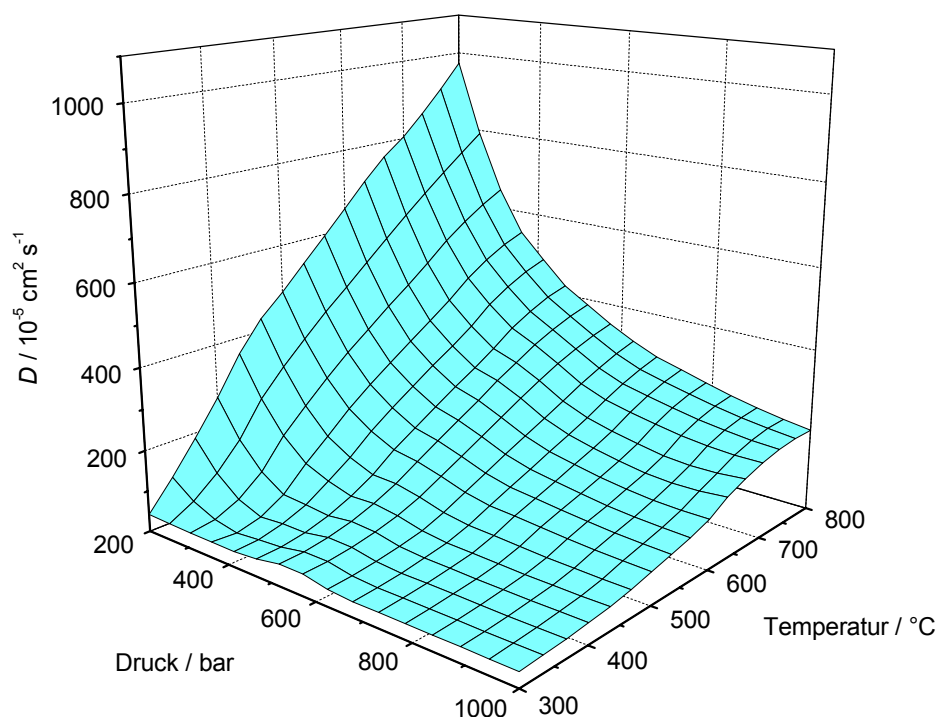


Abb. 3.12: Selbstdiffusionskoeffizient D in Abhängigkeit von Druck (20 bis 150 MPa) und Temperatur (400 bis 700 °C) [Lamb 1981].

3.2.6 Löslichkeitseigenschaften von Wasser

Unter Normbedingungen ist Wasser ein gutes Lösungsmittel für viele ionische und polare Substanzen. Die relative statische Dielektrizitätskonstante und die Autoprotolyse des Wassers sind hier vergleichsweise hoch.

Haupteinfluss auf die Löslichkeitseigenschaften des Wassers hat die Dichte. Gerade im nah- und überkritischen Bereich lässt sich die Dichte stark durch geringe Druck- und Temperaturveränderungen variieren. Die Dielektrizitätskonstante nimmt Werte an, welche denen organischer Lösungsmittel ähnlich sind. Die Löslichkeit einfacher Aromaten, wie Toluol, nimmt mit steigender Temperatur zu; so lösen sich bei 250 bar und 280 °C 6,8 % (g g^{-1}) Toluol in Wasser, während sich bei gleichem Druck und 305 °C schon 19 % (g g^{-1}) Toluol in Wasser lösen. Bei Annäherung an die kritische Lösungstemperatur zeigt sich eine starke Druckabhängigkeit der isothermen Löslichkeit, welche durch ein Maximum geht. Oberhalb der kritischen Kurve liegt eine

homogene Mischung vor. Die Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen, wie *n*-Heptan oder *n*-Pentan (s. Abb. 3.13) verhalten sich ähnlich.

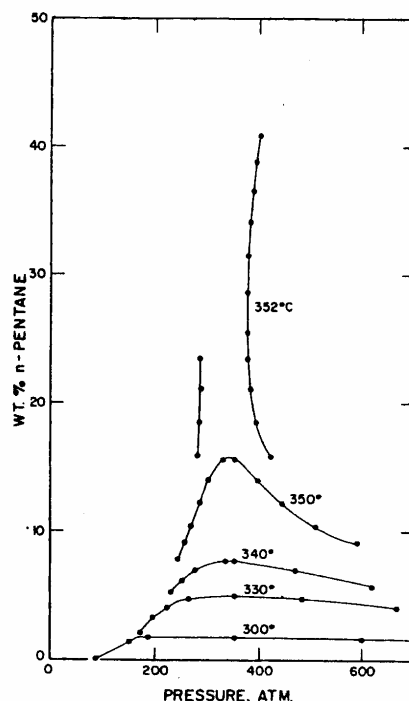


Abb. 3.13: Löslichkeit von *n*-Pentan in Wasser [Connolly 1966].

Viele Permanentgase, wie z. B. O₂, H₂, N₂ [Jappas 1985, Seward 1981, Hirth 1992] lassen sich unter bestimmten Bedingungen vollständig in Wasser lösen. Unter Normbedingungen (0 °C und 1,013 bar) lösen sich in einem Liter Wasser 43 cm³ Sauerstoff und 23 cm³ Stickstoff. Dieser Unterschied in der Löslichkeit verschwindet mit zunehmendem Druck und zunehmender Temperatur.

Salze verhalten sich in ihrer Löslichkeit in Wasser eher umgekehrt. Während sich viele Salze unter Normbedingungen sehr gut in Wasser lösen, ist ihre Löslichkeit in überkritischem Wasser sehr gering. So fällt die Löslichkeit von Kochsalz von 26 % (g g⁻¹) bei Raumtemperatur und 0,1 MPa auf 120 ppm (g g⁻¹) bei 550 °C und 25 MPa [Pitzer 1986]. Erst durch eine starke Druckerhöhung und dadurch bedingte Dichteerhöhung steigt die Löslichkeit wieder an.

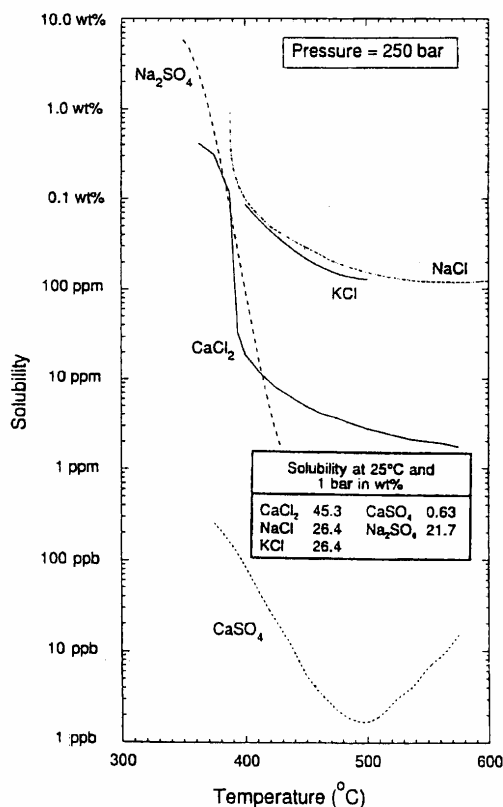


Abb. 3.14: Löslichkeit von Salzen in Wasser [Tester 1991].

In Tabelle 3.3 sind die wichtigsten Eigenschaften des Wassers noch mal zusammen gefasst.

Tab 3.3: Eigenschaften von Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

	Ambientes	Unterkritisches	Überkritisches		Überhitzter
	Wasser	Wasser	Wasser		Dampf
Temperatur / K	298	623	673	673	673
Druck / bar	1	165	250	500	1
Dichte / g cm ³	1	0,7	0,17	0,58	0,0003
Relative Dielektrizitäts- konstante	78,5	28	5,9	10,5	≈ 1
pK _W -Wert	14,0	11	19,4	11,9	---

3.3 Phasenverhalten binärer Mischungen

Binäre Systeme zeigen ein anderes Phasenverhalten als Reinkomponentensysteme. Nach der Gibbsschen Phasenregel ergibt sich für ein binäres System ein zusätzlicher Freiheitsgrad. Diese Regel kann durch thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen hergeleitet werden:

$$F = K - \pi + 2 \quad (\text{Gl. 3 - 4})$$

F = Anzahl der Freiheitsgrade eines Systems

K = Zahl der unabhängigen Komponenten

π = Zahl der Phasen

Während die Gasphase und die flüssige Phase in einem Reinkomponentensystem durch eine Kurve, der Dampfdruckkurve, getrennt werden, liegen in einem binären System eine getrennte Siedekurve (Siedelinie) und eine Kondensationskurve (Taulinie) vor. Beide Kurven treffen sich im kritischen Punkt, welcher nicht immer mit dem Temperatur- bzw. Druckmaximum übereinstimmen muss.

Jeder Zusammensetzung des binären Systems kann eine p, T - Projektion zugeordnet werden. Insgesamt ergibt sich dann ein dreidimensionales p, T, x -Diagramm mit kritischer Kurve, zusammengesetzt aus den kritischen Punkten der einzelnen p, T - Projektionen.

Je nach intermolekularer Wechselwirkung zwischen den Komponenten ergeben sich unterschiedliche Verläufe der kritischen Kurven. Die p, T - Diagramme werden nach einer Klassifizierung von *Scott* und *Van Konynenburg* in sechs Typen unterteilt [Scott 1980]. In Abb. 3.15 sind die p, T - Projektionen dieser sechs Typen dargestellt. Typ I, das einfachste p, T - Diagramm, tritt nur bei vollständiger Mischbarkeit der Komponenten auf. Die kritischen Punkte der reinen Komponenten werden von einer ununterbrochenen kritischen Kurve verbunden.

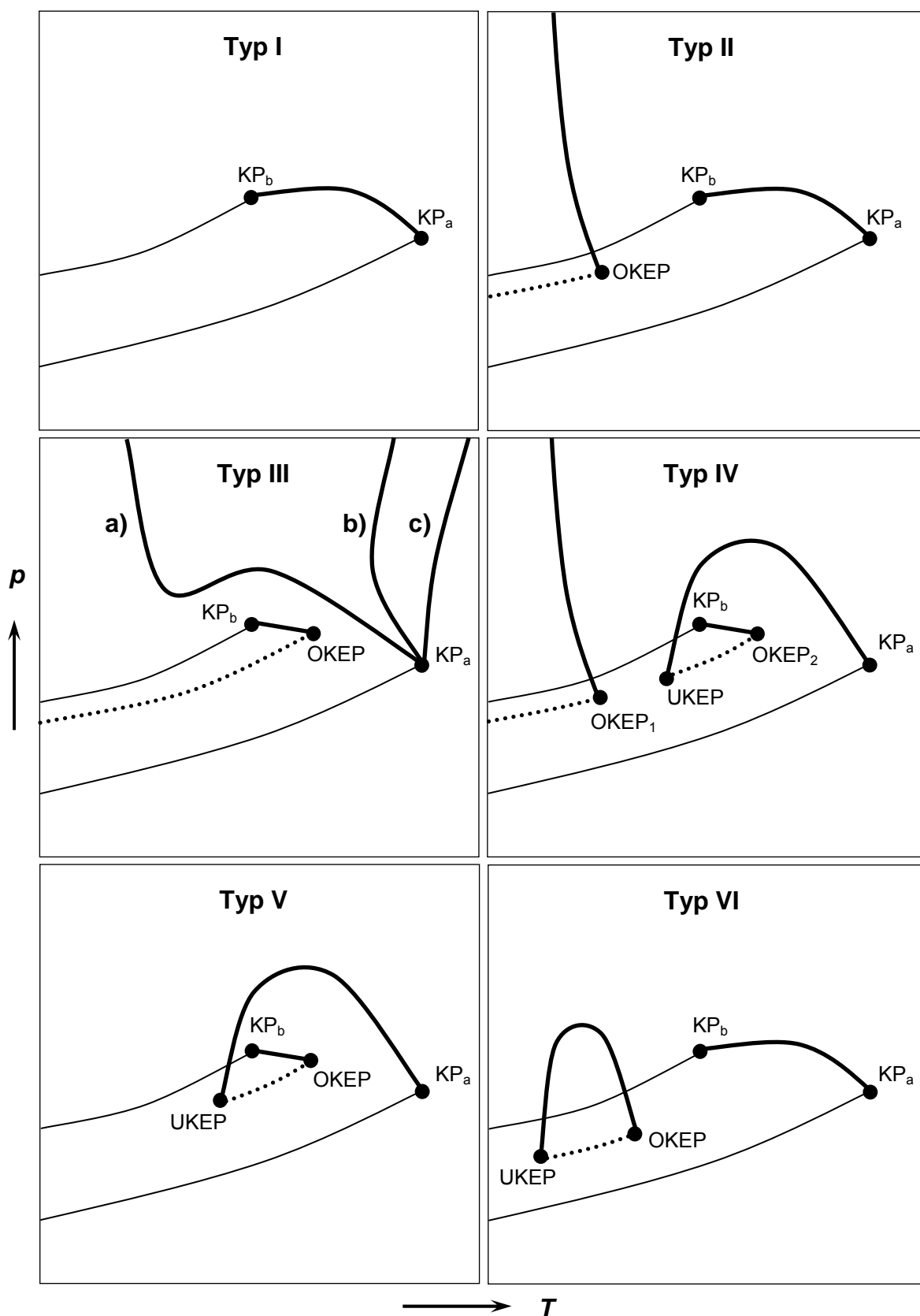


Abb. 3.15: Einteilung der Zweikomponentensysteme nach Scott und Van Konynenburg [Scott 1980].

Bei isothermen und isobaren Schnitten ergeben sich, wie Abbildung 3.16 zeigt, charakteristische linsenförmige Flüssig – Gas – Gleichgewichtsgebiete. Ein typisches Beispiel ist das System Wasser – Ammoniak.

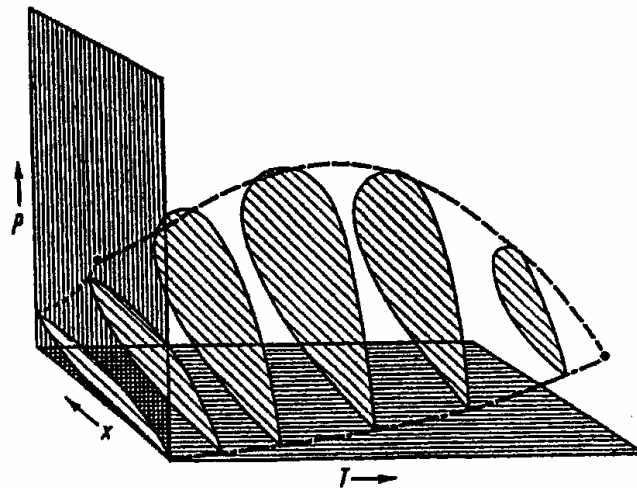


Abb. 3.16: Druck – Zusammensetzung – Temperatur – Diagramm des Typs I [Franck 1988].

Stoffe, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Polarität, Mischungslücken ausbilden, wie Wasser-Kohlenwasserstoff-Systeme, zeigen ein anderes Verhalten; die kritische Kurve ist zweigeteilt [Hirth 1992, Young 1986]. Beim Typ III beginnt ein Ast der kritischen Kurve am kritischen Punkt der niedriger siedenden Komponente und fällt mit dem Endpunkt der LLG (Flüssig - Flüssig – Gasförmig) - Gleichgewichtskurve zusammen. Der andere Ast beginnt am kritischen Punkt der höhersiedenden Komponente. Hier lassen sich drei verschiedene Kurvenverläufe unterscheiden:

- Die kritische Kurve steigt stark, zu hohen Drücken hin, an. Ein Beispiel für ein solches System ist $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ [Seward 1981]. Ein solches Verhalten wird auch als Gas-Gas-Gleichgewicht erster Art bezeichnet.
- Die Kurve verläuft erst durch ein Temperaturminimum, um dann stark nach hohen Drücken hin anzusteigen. Ein Beispiel für ein solches System ist $\text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$ [Jappas 1985]. Es liegt ein Gas-Gas-Gleichgewicht zweiter Art vor.
- Es wird ein Temperatur- und ein Druckminimum durchlaufen.

Sehr oft lässt sich aus experimentellen Gründen keine kritische Maximaltemperatur bestimmen. In Abbildung 3.17 sind weitere Beispiele dargestellt.

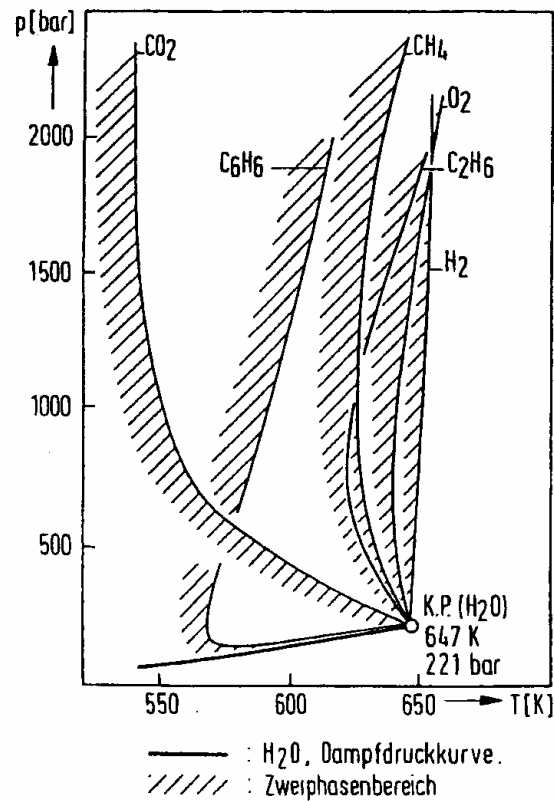


Abb. 3.17: Kritische Linien von verschiedenen binären Systemen in der p, T – Ebene [Hirth 1992].

3.4 Reaktionskinetik

3.4.1 Reaktionsgeschwindigkeit

Das Fortschreiten einer chemischen Reaktion ist immer mit einer Stoffmengenänderung verbunden, sei es eine Verminderung der Stoffmenge bei den Edukten oder eine Erhöhung der Stoffmenge bei den Produkten. Die Charakterisierung dieser Stoffmengenänderung, infolge einer chemischen Reaktion, erfolgt durch die Reaktionslaufzahl $\Delta\xi$. Sie wird über den Koeffizienten $\Delta n_i/v_i$ definiert. Er ist bei allen Teilnehmern einer Reaktion gleich. Hierbei entspricht Δn_i der Stoffmengenänderung des Stoffes i und v_i den stöchiometrischen Koeffizienten des Stoffes i . Nach der Konvention wird den stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte ein negatives Vorzeichen zugeordnet, während den stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte ein positives Vorzeichen zugeordnet wird. Differentiell betrachtet ergibt sich die Beziehung:

$$d\xi = \frac{dn_i}{v_i} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit \mathfrak{R} , auch als wahre oder absolute bezeichnet, entspricht dann der differentiellen Änderung der Umsatzvariablen in Abhängigkeit von der Zeit t oder Raum x :

$$\mathfrak{R} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{dn_i}{v_i dt} + \frac{u dn_i}{v_i dx} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

Die Einheit ist mol s^{-1} . Zweckmäßigerweise sollten Reaktionsgeschwindigkeiten, gerade wenn sie in homogenen Lösungen ablaufen, auf das Volumen V bezogen werden. Hieraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$r_v = \frac{\mathfrak{R}}{V} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

Bei volumenkonstanten Reaktionen ergibt sich:

$$r_v = \frac{dc_i}{v_i \cdot dt} + \frac{u \cdot dc_i}{v_i \cdot dx} \quad (\text{Gl. 3-8})$$

Ein einfacher formalkinetischer Ansatz zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion ist der Potenzansatz. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann proportional dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner, wobei diese bestimmte, auch gebrochene Exponenten b annehmen können.

$$r_v = k \cdot \prod_{i=1}^m c_i^b \quad (\text{Gl. 3-9})$$

Die Summe der Exponenten gibt die Reaktionsordnung an. In den Proportionalitätsfaktor k , dem Geschwindigkeitskoeffizienten, geht die Temperaturabhängigkeit und die Druckabhängigkeit der Reaktion ein. Der Reaktionsmechanismus lässt sich nicht aus dem formalkinetischen Ansatz erschließen.

3.4.2 Temperatureinfluss

Die Temperaturabhängigkeit kann sehr oft mit einem einfachen, auf *Arrhenius* zurückgehenden, Ansatz beschrieben werden:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Gl. 3-10})$$

Nach Linearisierung der Gleichung und Auftragung des $\ln k$ gegen $1/T$, lässt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie der Reaktion E_A berechnen. Den präexponentiellen Faktor A kann man aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate ablesen. Ergibt sich aus dieser Auftragung keine Gerade, so kann dies mehrere Gründe haben. Neben einer starken Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsparameter, kann es sich dann auch um eine komplexe Reaktion handeln, welche sich aus mehreren Elementarreaktionen zusammensetzt.

3.4.3 Druckeinfluss

Der Druck kann die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl direkt, als auch indirekt beeinflussen. Reaktionen in der Gasphase können direkt durch Druckänderung beeinflusst werden, da hier über den Partialdruck die Konzentration der gasförmigen Reaktanten eingestellt wird. Bei Gleichgewichtsreaktionen in der Gasphase mit Stoffmengenänderung wird das Gleichgewicht dem „Prinzip des kleinsten Zwanges“ entsprechend verschoben.

Bei Reaktionen in Lösung ist, bedingt durch die geringe Kompressibilität, der direkte Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar. Über den Geschwindigkeitskoeffizienten k übt der Druck jedoch einen indirekten Einfluss aus. Dieser so genannte „kinetische Druckeffekt“ steht im formalen Zusammenhang mit dem Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger . Sein Einfluss kann über die Theorie des aktivierten Komplexes erklärt werden.

Die Theorie des aktivierten Komplexes basiert auf der Annahme, dass ein Reaktionssystem bei seinem Weg über die Potentialfläche der Reaktion vom Ausgangszustand (Reaktanten) zum Endzustand (Produkte) einen Weg durchlaufen muss, dessen höchster Punkt, also ein Punkt höchster potentieller Energie, als Übergangszustand bezeichnet wird. Diesem Punkt wird ein aktiviertes Teilchen zugeordnet, der aktivierte Komplex^{*}, welcher im vorgelagerten Gleichgewicht mit den Edukten steht und in einer Reaktion erster Ordnung zum Produkt abreagiert.

Das molare Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger für eine bimolekulare Reaktion zwischen einem Teilchen A und einem Teilchen B entspricht dem molaren Volumen des aktivierten Komplexes V^\ddagger vermindert um die Summe der molaren Volumina bzw. der partiellen Molvolumina der Reaktionsteilnehmer $\bar{V}_A + \bar{V}_B$ (vgl. Abb. 3.18). Das molare Aktivierungsvolumen wird in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ angegeben.

* \ddagger ist das Zeichen für den aktivierten Komplex.

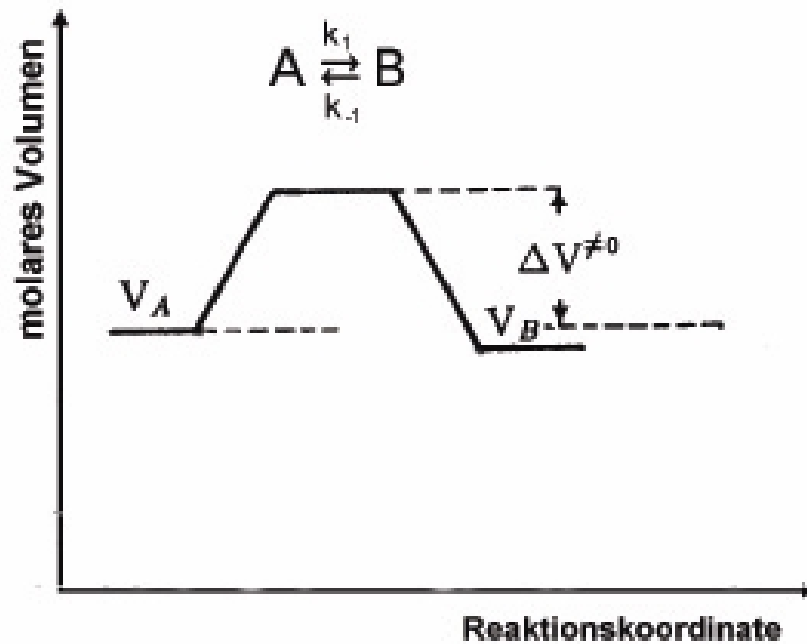


Abb. 3.18: Molare Volumina in Abhängigkeit von der Reaktion (schematische Darstellung).

Aus der Thermodynamik ergibt sich nach dem Aufstellen des totalen Differentials für die freie Enthalpie G (Gl. 3-11) und der Kombination mit der *charakteristischen Funktion* für die freie Enthalpie G (Gl. 3-12), dass die isotherme Druckabhängigkeit der freien Energie, also einem Differentialquotienten (Gl. 3-13) des totalen Differentials, dem molaren Volumen entspricht:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp \quad (\text{Gl. 3-11})$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp \quad (\text{Gl. 3-12})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (\text{Gl. 3-13})$$

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ergibt sich aus der Differenz der freien Enthalpie des aktivierten Komplexes G^\ddagger vermindert um die Summe der freien Enthalpien der Edukte $\sum \Delta G_R$. Insgesamt folgt hieraus für den Differentialquotienten (Gl. 3-14):

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial p} \right)_T = V^\ddagger - \sum V_R = \Delta V^\ddagger \quad (\text{Gl. 3-14})$$

Nach der Theorie des aktivierten Komplexes entspricht die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln k \quad (\text{Gl. 3-15})$$

Aus den Gleichungen (Gl. 3-14) und (Gl. 3-15) folgt für das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger folgender Ausdruck:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 3-16})$$

Die Integration dieses Ausdrucks ist nicht direkt möglich, da das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger meist temperatur- und druckabhängig ist.

Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger kann sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Aktivierungsvolumina liegen unter Normalbedingungen zwischen -50 und $50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [Eckert 1972]. Sehr viel höhere Werte konnten in überkritischen Fluiden gemessen werden. Die maximalen Aktivierungsvolumina treten in Bereichen höchster Kompressibilität auf, d.h. in der Nähe des kritischen Punktes [Savage 1995]. Bei Entfernung vom kritischen Punkt nähert sich das Aktivierungsvolumen den Werten an, welche mit Werten in der flüssigen Phase vergleichbar sind. Ist das Aktivierungsvolumen negativ, so nimmt mit steigendem Druck die Reaktionsgeschwindigkeit zu.

Das Aktivierungsvolumen kann in zwei Terme, welche je nach Reaktionsbedingung unterschiedlich stark zu ΔV^\ddagger beitragen, aufgespalten werden. Es wird zwischen dem *reaktionsspezifischen (intrinsischen) Term* ΔV_R^\ddagger und dem *solvensspezifischen (extrinsischen) Term* ΔV_S^\ddagger unterschieden [Shaw 1991, Eckert 1972].

Der *reaktionsspezifische Term* ΔV_R^\ddagger liefert strukturelle Informationen, wie Bindungslängen-, Bindungswinkel- und Molekülgrößenänderung während des Übergangs vom Edukt zum aktivierten Komplex. Jeder Bindungsbruch trägt mit ca. $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bis $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ zur Erhöhung von ΔV_R^\ddagger bei, während eine Bindungsbildung zur Abnahme von ΔV_R^\ddagger führt.

Der *solvensspezifische Term* ΔV_S^\ddagger hängt von den meist elektrostatischen Wechselwirkungen des aktivierten Komplexes mit dem Lösungsmittel ab. Dieser Term liefert Informationen über die Ladungsverteilung im Übergangszustand. Eine während der Reaktion aufgetretene Ionisation bzw. Ladungstrennung vermindert zum Beispiel den Term ΔV_S^\ddagger um $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Unter Normbedingungen sind die Beiträge des *solvensspezifischen Terms* ΔV_S^\ddagger vernachlässigbar klein; der *intrinsische Term* ΔV_R^\ddagger überwiegt. Im nah- und überkritischen Bereich überwiegt der extrinsische Term ΔV_S^\ddagger .

Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger kann wertvolle Hinweise zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus geben. Im nah- und überkritischen Zustand wird die Interpretation der Daten erschwert, da hier Lösungsmittelleffekte eine immer größere Rolle spielen. Um diesem Problem Rechnung zu tragen, haben Wu und Klein [Wu 1992] einen erweiterten Ansatz gewählt, wobei das solvensspezifische Volumen ΔV_S^\ddagger hier durch 4 Terme ersetzt wurde:

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_R^\ddagger + \Delta V_{\text{Komp}}^\ddagger + \Delta V_{\text{Diff}}^\ddagger + \Delta V_{\text{elek}}^\ddagger + \Delta V_P^\ddagger \quad (\text{Gl. 3-17})$$

$\Delta V_{\text{Komp}}^\ddagger$:	kompressibilitätsspezifischer Term
$\Delta V_{\text{Diff}}^\ddagger$:	diffusionspezifischer Term
$\Delta V_{\text{elek}}^\ddagger$:	elektrostatischer Term
ΔV_P^\ddagger :	Phasenverhalten

Zur Berechnung des elektrostatischen Anteils des Aktivierungsvolumens $\Delta V_{\text{elek}}^\ddagger$ wird meist die statische Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösungsmittels und die Polarität der Reaktanten und des Übergangszustandes herangezogen. Zur mathematischen

Formulierung greift man zum Beispiel auf die *Kirkwood*-Gleichung [Connors 1990] zurück. Hier wird die freie Enthalpie ΔG_{tr} für den Transfer eines Dipols mit dem Dipolmoment μ aus dem Vakuum, d.h. aus einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = 1$, in ein Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ε berechnet.

$$\Delta G_{\text{tr}} = -\frac{\mu^2}{r^3} \cdot \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon - 1} \right) \quad (\text{Gl. 3-18})$$

Angewandt auf eine bimolekulare Reaktion zwischen den Reaktanten A und B mit den Dipolmomenten μ_A und μ_B respektive und dem aktivierten Komplex M mit dem Dipolmoment μ_M ergibt sich für den Geschwindigkeitskoeffizienten k , bzw. für $\ln k$:

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{N_A}{R \cdot T} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) \left(\frac{\mu_M^2}{r_M^3} - \frac{\mu_A^2}{r_A^3} - \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right) \quad (\text{Gl. 3-19})$$

Nach Gleichung (Gl. 3-14) sollte eine lineare Beziehung zwischen $\ln k$ und dem Ausdruck $\left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right)$ bestehen. Dies konnte für viele Reaktionen nachgewiesen werden [Connors 1990, Moore 1981]. Das Aktivierungsvolumen ist dem Differentialquotienten $\frac{\partial \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right)}{\partial p}$ proportional [Johnston 1987].

Sofern bei einer Reaktion die Polarität des Übergangszustands gegenüber der Polarität der Edukte zunimmt, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein polareres Lösungsmittel erhöht werden. Die für die Aufstellung der Gleichung postulierte Isotropie des Lösungsmittels erweist sich gerade bei der Behandlung von Reaktionen in überkritischen Fluiden als nachteilig, da hier um den kritischen Punkt herum starke Anisotropien auftreten können.

3.5 Korrosion im nah- und überkritischen Wasser

Die physikalischen Eigenschaften in nah- und überkritischen Wasser unterscheiden sich stark von den Eigenschaften unter Normalbedingungen und beeinflussen das Auftreten verschiedener Korrosionsmechanismen unter nah- und überkritischen

Bedingungen, die sehr stark von der Leitfähigkeit der Lösung abhängen. Im Folgenden wird daher das Korrosionsverhalten im nah- und überkritischen getrennt betrachtet.

Unterkritische Bedingungen:

Unter diesen Bedingungen wirkt Wasser als stark polares Lösungsmittel. Dies wird begründet durch eine hohe Dielektrizitätskonstante, eine hohe Dissoziationskonstante und hierdurch bedingt eine hohe Ionenkonzentration. Dies begünstigt eine elektrochemische Korrosion und die flächenbezogene Massenänderungsgeschwindigkeit (χ) kann als Funktion des Säuregehaltes (H^+ -Ionenkonzentration) und des Sauerstoffgehaltes in der Lösung in Form eines einfachen Potenzansatzes dargestellt werden [Kriksunov 1995]:

$$\chi = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = -k \cdot c_{H^+}^a \cdot c_{O_2}^b \quad (\text{Gl. 3 – 20})$$

mit

A = korrosionsbelastete Oberfläche / cm^2

k = Geschwindigkeitskonstante in $\text{mg cm}^2 \text{a}^{-1} \text{mol}^{-(a+b)}$

a, b = Reaktionsordnung der jeweiligen Korrosionsreaktion.

Die Protonenkonzentration der Lösung bzw. ihr pH-Wert lässt sich unter den gegebenen Bedingungen nicht direkt messen, daher wird die Konzentration aus der Dissoziationskonstante des Wassers K_w und der zugesetzten Säure K_A bestimmten. Wie in Abschnitt 3.2 dargestellt können die Dissoziationskonstanten von Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen nach Marshall und Franck [1981] berechnet werden.

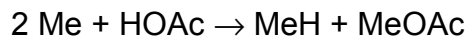
Überkritische Bedingungen:

Bedingt durch die geringen Dichten liegen unter überkritischen Bedingungen Wasser und Säuren nur schwach dissoziiert ($K_w = 10^{-20} \text{ mol}^2 \text{ kg}^{-2}$) vor. Die hieraus resultierende niedrige Ionenkonzentration und die niedrige Dielektrizitätskonstante führen zu einer niedrigen Leitfähigkeit, die elektrochemische Prozesse nahezu unmöglich macht. Trotzdem lässt sich bei einigen Materialien auch in überkritischen Lösungen Korrosion nachweisen. Diese Korrosionserscheinungen lassen sich durch „nicht-gekoppelte“ Korrosionsreaktionen erklären [Kriksunov 1995], die durch die niedrige Leitfähigkeit begünstigt werden und im Normalfall bei Gasphasenreaktionen

zu beobachten sind. Hier wird das Metall direkt durch die aggressive Spezies angegriffen. Es findet kein Elektronenfluss vom anodischen Teil des Metalls (Oxidation) zum kathodischen Teil des Metalls (Reduktion) statt. Es kann folgender Mechanismus angenommen werden:



Bzw. für Essigsäure HOAc:



3.6 Werkstoffanforderungen im nah- und überkritischen Wasser

Die Reaktionsbedingungen im nah- und überkritischen Wasser, insbesondere die Korrosivität der Lösung, bedingen beim Aufbau von SCF - Anlagen den Einsatz korrosionsbeständiger Hochtemperaturwerkstoffe. Nickel-Basislegierungen erweisen sich als besonders geeignet, da sie ein kubisch - flächenzentriertes Gitter besitzen, was bedingt durch die geringere Beweglichkeit der Atome zu einer erhöhten Warmfestigkeit führt. Die Werkstoffeigenschaften werden zusätzlich durch Zulegierung von anderen Metallen wie z. B. Chrom, Molybdän, Wolfram verbessert, so erhöht Chrom die Beständigkeit gegenüber oxidierenden Lösungen und Molybdän verhindert Lochfraß.

In den folgenden beiden Tabellen sind die Zusammensetzungen, der beim Aufbau der SCF – Anlagen als Werkstoffe eingesetzten Legierungen NiMo16Cr15W Hastelloy C276® (Werkst.-Nr. 2.4819) und NiCr22Mo9Nb Inconel 625® (Werkst.-Nr. 2.4856) wiedergegeben.

Tab. 3.4: Chemische Zusammensetzung der Legierung Hastelloy C276® in % (g g⁻¹).

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Co	Mo	W	V	P	S
min	Rest	15,0	4,0					15,0	3,0	0,1		
max		16,5	7,0	0,01	1,0	0,08	2,5	17,0	4,5	0,3	0,015	0,01

Tab. 3.5: Chemische Zusammensetzung der Legierung Inconel 625® in % (g g⁻¹).

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Mo	Co	Ti	Al	Nb	P	S
min	Rest	21,0					8,0				3,2		
max		23,0	3,0	0,03	0,4	0,4	10,0	1,0	0,4	0,4	3,8	0,01	0,01

Das Korrosionsverhalten von Nickel-Basislegierungen in nah- und überkritischen wässrigen Lösungen wurde von verschiedenen Wissenschaftlern untersucht und die Ergebnisse veröffentlicht [Mitton 1996, Thomas 1991, Huang 1989, Kritzer 1997, Kritzer 1998a, Kritzer 1998b]. Die Korrosionsgeschwindigkeit sowohl im Unterkritischen als auch im Überkritischen zeigte bei hohem Druck eine direkte Koppelung an die Protonenkonzentration. Lediglich bei der Korrosion von Ni-Basislegierungen in Phosphorsäure tritt auch bei hohen Temperaturen und niedrigen Dichten starker Lochfraß auf. Nach Kritzer liegt der Grund für die beobachtete Korrosion in der Bildung niedrigschmelzender Ni(III)-Phosphate [Kritzer 1998b].

3.7 Anwendung überkritischer Fluide

Trotz ihrer frühen Entdeckung in den 30-iger Jahren des 19. Jahrhunderts, hat die eigentliche Anwendung überkritischer Fluide erst im 20. Jahrhundert begonnen. Abgesehen von einigen großtechnischen Verfahren, wie die Polyethylensynthese, wo das Monomer Ethen im überkritischen Zustand vorliegt, gibt es bisher wenige großtechnische Anwendungen in der Chemischen Industrie.

Im Bereich der Lebensmittelindustrie und der pharmazeutischen Industrie gehören Extraktionsverfahren mit überkritischem CO₂ mittlerweile zum Standard. Ende der

siebziger Jahre begann man mit der Entkoffeinierung von Kaffee und der Extraktion von Hopfen. Die Trennung des Extraktes vom Extraktionsmittel kann durch einfache Druckänderung erfolgen, so dass auf eine weitere Aufarbeitung, wie Destillation oder Reextraktion meist verzichtet werden kann. Empfindliche Stoffe können so schonend gewonnen werden, überkritisches CO₂ wird rückstandsfrei entfernt. Im analytischen Bereich werden SCF im Bereich der „Überkritischen Fluid Chromatographie“ eingesetzt.

Eine weitere interessante verfahrenstechnische Entwicklung, unter Verwendung überkritischer Fluide, ist die Herstellung feinsten Mikropartikel: Je nach Löslichkeit des abzuscheidenden Feststoffes im überkritischen Fluid wird zwischen zwei Verfahren unterschieden [Krukons 1994, Debendetti 1990] S:

- RESS (Rapid Expansion Supercritical Solution)
- GAS (Gas Antisolvent)*

RESS eignet sich für Stoffe, welche im betreffenden überkritischen Fluid löslich sind. Hierbei wird die feinzuverteilende Verbindung im überkritischen Fluid gelöst, welches anschließend schnell über eine Drossel entspannt wird. Das Fluid ändert sein Lösungsvermögen; es kommt zu einer starken Übersättigung und feine Partikel fallen aus. Die Morphologie dieser Partikel wird durch Druckänderung, Temperatur und Drosselgeometrie beeinflusst.

Für Stoffe die wenig oder gar nicht in überkritischen Fluiden löslich sind, kommt das GAS-Verfahren in Frage. Der Stoff wird in einem klassischen Lösungsmittel gelöst. Diese gesättigte Lösung wird mit dem überkritischen Fluid in Kontakt gebracht. Durch die starke Volumenvergrößerung wird das Lösungsvermögen des herkömmlichen Lösungsmittels herabgesetzt und ein feinverteilter Feststoff fällt aus.

Überkritisches Wasser findet, trotz seiner ökologischen Unbedenklichkeit, erst in den letzten Jahren Beachtung. Zur Abwasserbehandlung und bei der Aufarbeitung gefährlicher Abfallstoffe kann die überkritische Nassoxydation (Supercritical Water Oxidation, SCWO) eingesetzt werden [Schmieder 1999]. Wasser, Sauerstoff und organische Abfälle werden unter hohem Druck miteinander gemischt und auf Temperaturen zwischen 700 und 900 K erhitzt. Der Druckbereich liegt zwischen 240

* auch als SAS (Supercritical Antisolvent) bekannt.

und 300 bar. Die Verweilzeiten bei der SCWO können sehr kurz gewählt werden. Im Idealfall entstehen Kohlendioxid und Wasser. Aus Heteroatomen, wie S und Cl entstehen Mineralsäuren und anorganische Salze. Der Stickstoff fällt meist molekular oder als N_2O an. Als problematisch erweist sich der Salzanfall, da viele Salze in überkritischem Wasser eine geringe Löslichkeit haben. Bedingt durch den hohen Salzanfall, insbesondere bei der Freisetzung von Chlorid-Ionen, treten große Korrosionsprobleme auf. Zur Umgehung dieser Probleme wurden verschiedene Reaktortypen entwickelt, wie z. B. der MODAR-Prozess oder der Schwitzwasserreaktor. Neben dem oxidativen Abbau von toxischen Abfällen untersucht man den überkritischen Abbau von Biomasse, welche zuerst hydrolytisch in ihre Einzelbausteine zerlegt wird, um anschließend weiter zu zerfallen. Das Produktspektrum ist abhängig von den eingestellten Bedingungen, oft geht es auch nur um die energetische Nutzung der Biomasse.

Die meisten bisher untersuchten chemischen Reaktionen wurden in überkritischem CO_2 durchgeführt. Hierzu sind Reviews erschienen [Subramaniam 1986, Savage 1995]. In den letzten Jahren werden verstärkt Synthesen in überkritischem Wasser untersucht. Neben den oben schon erwähnten homogenen Oxidationsreaktionen, eignet sich SCW auch für heterogen katalysierte Reaktionen, wie Partialoxidationen [Bröll 2001, Krämer 2001]. Das Wasser fungiert bei vielen Reaktionen nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Reaktionspartner. Bedingt durch ein erhöhtes Ionenprodukt kann Wasser z. B. im nahkritischen Bereich als Säure- bzw. Base-Katalysator reagieren. Daher eignet sich SCW besonders für Hydrolysen von Nitrilen, Estern und Ethern, Eliminierungen, C-C-Verknüpfungen [Boock 1993, Mittelstädt 1998, Richter 2001, Krammer 1998]. Gegenstand dieser Untersuchung ist u. A. die Dehydratisierung von Alkoholen, welche im folgenden Kapitel genauer dargestellt wird.

3.8 Dehydratisierungen von Alkoholen in SCW

Bisher wurden zahlreiche Arbeiten zur Dehydratisierung von Alkoholen in nah- und überkritischem Wasser veröffentlicht. Oft wurden katalytische Mengen von Brönstedsäuren zugesetzt. Das Hauptaugenmerk der durchgeführten Untersuchungen lag hierbei auf einwertigen Alkoholen, wie z. B. Ethanol [Xu 1990, Ramayya 1987, Antal 1987] und Propanol [Antal 1987, Narayan 1989], *tert*-Butanol

[Xu 1994, Xu 1997] seltener auf mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol [Ramayya 1987], Glycerin [Ramayya 1987, Bühler 2000], 1,3-Butandiol [West 1987] und 1,4 – Butandiol [Richter 1998, Richter 2002]. Meistens konnten als Hauptprodukte die entsprechenden Alkene nachgewiesen werden. Bei mehrwertigen Alkoholen entstanden auch die entsprechenden Aldehyde bzw. beim 1,4 - Butandiol durch intramolekularen Ringschluss der zyklische Ether Tetrahydrofuran. [Richter 2002]

Die Auswertung der Ergebnisse verschiedener Dehydratisierungen führten Antal [Antal 1987] zu dem Schluss, dass bei Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser im wesentlichen zwischen zwei grundlegenden Richtungen für die Aufstellung von Reaktionsmechanismen unterschieden werden muss. Bei Reaktionsbedingungen, die zu einem K_w – Wert $> 10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ führen, muss von eher ionischen (heterolytischen) Mechanismen ausgegangen werden, während Reaktionsbedingungen, die zur Einstellung eines K_w – Wertes $\ll 10^{-14} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^{-2}$ führen eher die Annahme eines nichtionischen, d.h. eines radikalischen (homolytischen) Mechanismus bedingen. So nimmt gerade die katalytische Wirkung von Brönstedsäuren in Bereichen mit niedriger Autoprotolyse stark ab, was Antal bei der Dehydratisierung von Ethanol bei 500 °C unter H_2SO_4 – Zugabe nachweisen konnte.

Xu [1990] untersuchte die Dehydratisierung von Ethanol in Gegenwart geringer Konzentrationen ($c < 0.01 \text{ mol L}^{-1}$) von Schwefelsäure unter überkritischen Bedingungen ($T = 385 \text{ °C}$ und $p = 34,5 \text{ MPa}$). Um die Bildung von Diethylether als Nebenprodukt zu vermeiden, wurde die Ethanolkonzentration gering gehalten ($c < 0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Xu konnte nachweisen, dass Ethanol via eines konzertierten E2 Mechanismus zu Ethen dehydratisiert.

Ramayya [1987] untersuchte den Einfluss der eingesetzten Brönstedsäure auf die sauerkatalysierte Dehydratisierung verschiedener Alkohole in nah- und überkritischem Wasser. Hierbei setzte er Methanol, Ethanol und *n* - Propanol als Vertreter der einwertigen Alkohole, Ethylenglykol als Vertreter der Diole und Glycerin als Modellsubstanz für die Polyole ein. Alle Messungen wurden bei einem konstanten Druck von 34,5 MPa durchgeführt. Es zeigte sich, dass unter Säurekatalyse schon bei Verweilzeiten unter einer Minute nennenswerte Umsätze zu

beobachten waren und sich gerade die primären Dehydratisierungsprodukte in nennenswerten Anteilen bildeten.

Ethanol und Methanol bleiben ohne Einwirkung von Mineralsäuren bis 500 °C und 34,5 MPa stabil. Bei der Dehydratisierung von Ethanol ohne Katalysator wurden nur Umsätze bis 3 % erzielt und als Produkte Ethan, Ethen, Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erhalten. Die Ethanolumsätze stiegen bei Zugabe von H_2SO_4 mit steigendem Säureanteil stark an. So konnte der Umsatz Ethanol (0,5 M) bei einer Verweilzeit von ca. 78 s und 385 °C von 38 % (0,01 M H_2SO_4) auf 59 % (0,03 M H_2SO_4) gesteigert werden. Der Ethenanteil am Produktspektrum stieg an, so dass es das Hauptprodukt bildete, als Nebenprodukt konnte Diethylether, das ohne Säurekatalyse gar nicht nachzuweisen war, identifiziert werden. Bei 500 °C war der Einfluss der Säure allerdings minimal.

Bei der Dehydratisierung von *n*-Propanol konnten nur zwei Produkte nachgewiesen werden. Es handelte sich hierbei um Propen und das Umlagerungsprodukt des intermediär gebildeten primären Carbokations zum sekundären und stabileren Carbokation, welches durch Hydratisierung *i*-Propanol bildet.

Bei der Behandlung von Ethylenglykol (0,5 M) bei 385 °C und Einsatz von 0,05 M H_2SO_4 wurde nach 49 s Acetaldehyd als Hauptprodukt nachgewiesen, während bei Verzicht auf Säurezugabe nur fünf Prozent umgesetzt wurden und kein Acetaldehyd nachgewiesen werden konnte.

Bei der Untersuchung der katalysierten Dehydratisierung von Glycerin entstanden als Hauptprodukt Acrolein und als Nebenprodukt Acetaldehyd. Unkatalysiert zersetzte sich Glycerin mit geringem Umsatz (max. 6 %) zu gasförmigen Produkten wie CO_2 und Ethylen.

Als mögliche Zwischenstufe für beide Produkte wird das 3-Hydroxypropanal angesehen, das zur Bildung von Acrolein dehydratisiert oder zu Acetaldehyd und Formaldehyd zerfällt, welches wiederum unter diesen Bedingungen zu H_2 , CO und CO_2 abgebaut wird.

Antal et. al. [1985] untersuchten das Abbau- und Dehydratisierungsverhalten von Glycerin in nah- und überkritischem Wasser. Glycerin diente als Modellsubstanz für niedere Polyhydroxyverbindungen, den Kohlenhydraten. Sie

werden beim pyrolytischen Abbau von Biomasse, wie Stärke oder Cellulose freigesetzt.

Neben den Hauptprodukten Acetaldehyd, Acrolein entstanden gasförmige Produkte in geringeren Mengen H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 . Je nach eingestellter Versuchsbedingung veränderte sich das Verhältnis von Acetaldehyd zu Acrolein. Bei einer Temperatur von $360\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 345 bar wurde ein Verhältnis von 1,6 zu 1 festgestellt, was sich durch Zugabe von NaHSO_4 auf 0,5 zu 1 ändern ließ. Nach Erhöhung der Temperatur auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ stellte sich ein Verhältnis von 2,1 zu 1 ein. Hier brachte die Zugabe von NaHSO_4 keine große Veränderung mehr. Die geschilderten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass bei niederen Temperaturen ein heterolytischer, säurekatalysierter Mechanismus überwiegt, der hauptsächlich zur Bildung von Acrolein führt, während bei erhöhter Temperatur ein homolytischer Mechanismus anzunehmen ist, dessen Endprodukt nach pyrolytischer Spaltung und Dehydratisierung, Acetaldehyd ist.

Bühler [2000] entwickelte ein Reaktionsmodell für das Reaktionsverhalten von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser. Als Grundlagen für die Modellentwicklung dienten Versuchsergebnisse, die in einem Temperaturbereich zwischen 622 und 748 K und bei Drücken von 250, 350 und 450 bar in einem Strömungsrohr erhalten wurden. Die Verweilzeit wurde zwischen 32 und 132 s variiert. Die Eduktlösung hatte einen Glycingehalt zwischen eins und drei Vol-%. Im subkritischen Bereich decken sich qualitativ die Ergebnisse mit denen von Antal [1985], so dass hier die Annahme überwiegend ionischer Mechanismen gerechtfertigt erscheint. Im überkritischen Bereich konnten zusätzlich Methanol, Allylalkohol, Propionaldehyd, Ethanol und Aceton nachgewiesen werden. Das Modell ergab 36 radikalische und 12 ionische Schlüsselreaktionen, deren Nettoprodukt- und Nettoeduktflüsse angegeben werden konnten. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit wurde durch ein Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz der Ordnung $n = 0,95 - 1,25$ beschrieben.

Narayan [1990] ermittelte den Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der säurekatalysierten ($5\text{ mM H}_2\text{SO}_4$) Dehydratisierung von 1-Propanol in überkritischem Wasser. Die Ergebnisse führten zu der Annahme, dass die Dehydratisierung unter den gewählten Bedingungen einem konzertierten säurekatalysierten E_2 –

Mechanismus entsprechen muss. Mit steigendem Druck von 22,1 MPa auf 34,5 MPa und konstanter Temperatur von 375 °C verringert sich die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 3. Diese Verringerung verläuft in reziproker Proportionalität zu der Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Wassers unter den gegebenen Bedingungen. Mit dieser Beobachtung lässt sich auch wieder der angenommene E2 – Mechanismus erklären, da im Vergleich zu den Ausgangsstoffen ein weniger polarer Übergangszustand entsteht.

Antal [Antal, 1998] erweiterte mit seinen Untersuchungen bezüglich der Dehydratisierung von 1 – Propanol und 2- Propanol den von Narayan aufgestellten Reaktionsmechanismus. Er beachtete dabei die Rolle der intermediär gebildeten Ether. Die Messungen wurden bei 320 °C und 34,5 MPa durchgeführt. Bei der Reaktion von 2 – Propanol war der betreffende Ether (Diisopropylether) nicht nachweisbar. Seine intermediäre Bildung kann trotzdem angenommen werden, da sich dieser Ether bei Versuchen unter den oben genannten Reaktionsbedingungen als instabil erwiesen hat.

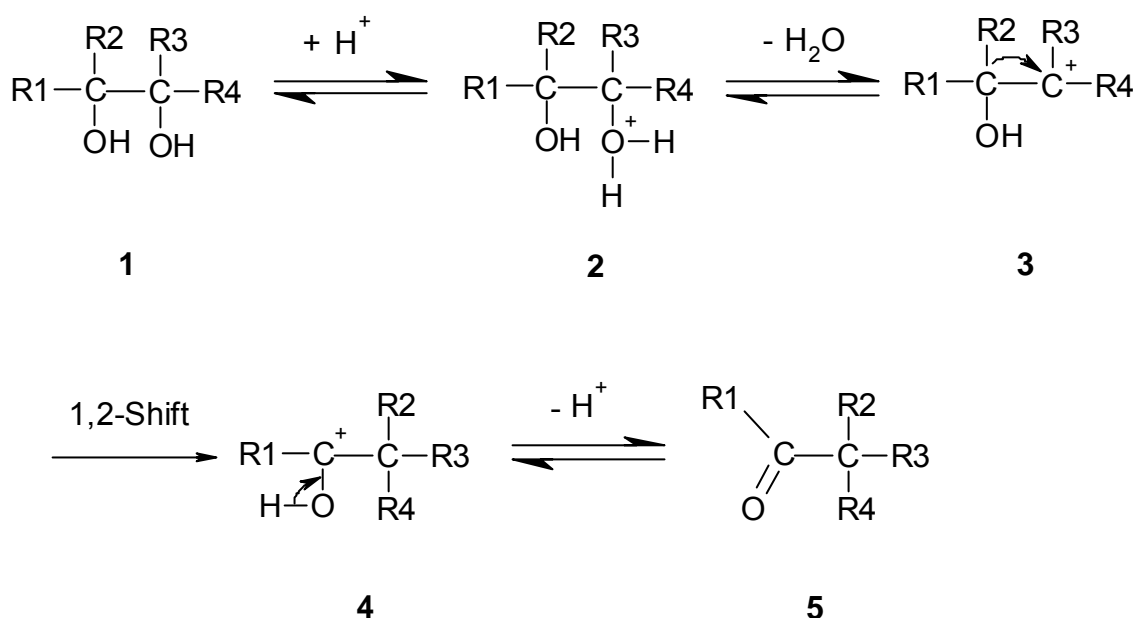
Xu und Antal untersuchten die Dehydratisierung von *tert* - Butanol in „heißem Wasser“ (225 bis 320 °C) [Xu 1994, Xu 1997]. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass unter den gewählten Bedingungen (225, 250, 320 °C und 34,5 MPa) als einziges Produkt der unkatalysierten Dehydratisierung *i* - Buten nachzuweisen ist. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt rasch nach ca. 30 s. Die weitere Auswertung der Ergebnisse führte zu der Annahme eines heterolytischen (ionischen) Reaktionsmechanismus, wobei die bei der Autoprotolyse des Wassers entstehenden Hydroniumionen die primäre katalytische Spezies darstellen. Als Intermediate wurden sowohl der protonierte Alkohol, das betreffende Carbokation, der Di – *tert* - Butylether und der protonierte Ether nachgewiesen [Xu 1997].

Richter [Richter 2002] konnte bei seiner Untersuchung der Oxidation von *i* - Buten im nah- und überkritischen Wasser (350 bis 420 °C und 25 MPa) nachweisen, dass die Dehydratisierung von *tert* - Butanol unter diesen Bedingungen analog zur Dehydratisierung in „heißem Wasser“ mit hoher Selektivität zum *i* - Buten führt. Die Gleichgewichtseinstellung liegt bei Werten < 10 s. Das Umsatzmaximum von nahezu 93 % liegt bei 380 °C.

Die Darstellung von Tetrahydrofuran durch Dehydratisierung von 1,4-Butandiol gelingt auch ohne Säurezugabe selektiv in nah- und überkritischem Wasser [Richter 2002]. Es wird der gleiche schon aus der Literatur bekannte ionische Mechanismus angenommen, wobei der Umsatz stark von den eingestellten Reaktionsbedingungen abhängt. Nur im nahkritischen Bereich (350 bis 380 °C) ist die Autoprotolyse des Wassers stark genug, um als saurer bzw. basischer Katalysator wirken zu können. Zusätze von Essigsäure und Natriumsulfat erhöhen den Umsatz.

3.8.1 Stand der Technik bezüglich Pinacol-Umlagerungen

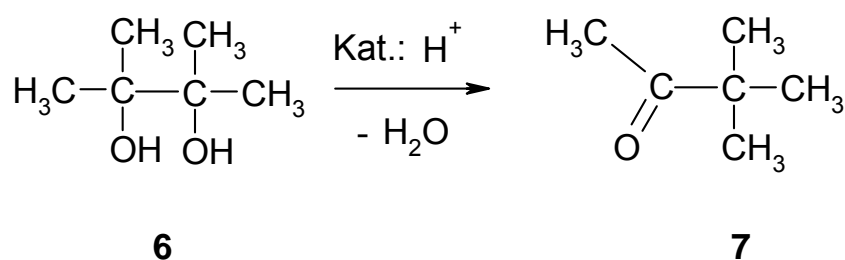
Die sauerkatalysierte intramolekulare Umlagerung vicinaler Diole **1** wird als Pinacol-Umlagerung bezeichnet. Ziel dieser Reaktion ist es, Aldehyde und Ketone darzustellen. Die Reste R1 bis R4 können Alkyl-, Aryl- sowie Wasserstoffatome sein. Typische Verbindungen, welche eine Pinakolumlagerung zeigen, sind tetrasubstituiert. Als Reaktionsprodukte entstehen nach Wanderung eines Restes Aldehyde oder Ketone **5**. Als Nebenprodukte können Olefine auftreten.



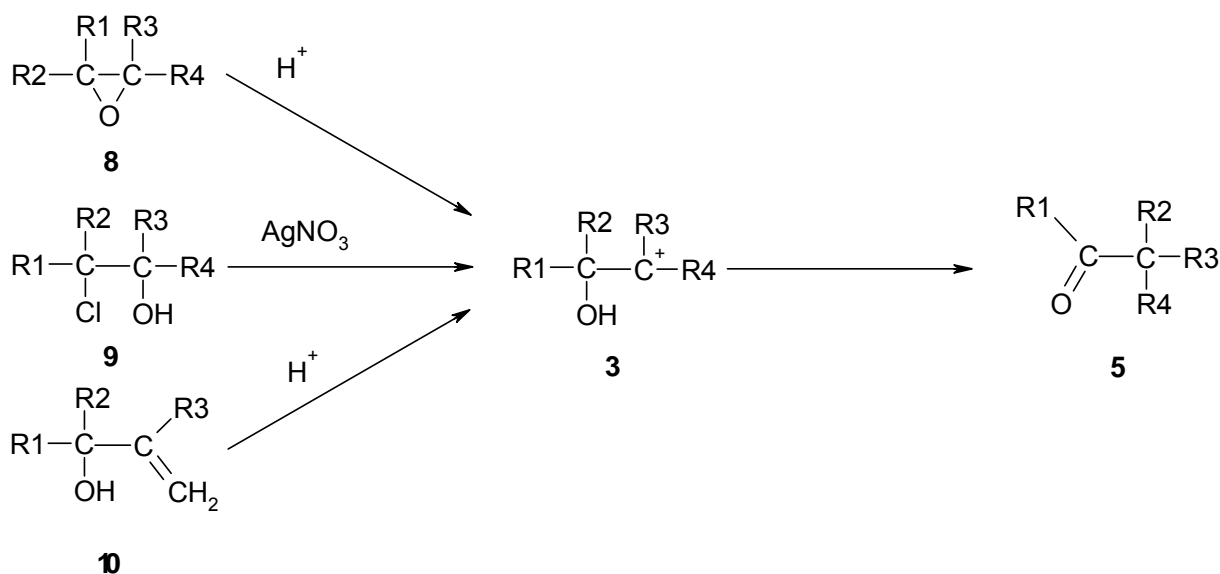
Im ersten Reaktionsschritt wird eine Hydroxylgruppe protoniert. Das Oxonium-Ion **2** bildet sich. Unter Abspaltung eines Wassermoleküls, entsteht ein Carbenium-Ion **3**

(Elektronenmangelzentrum). Es bildet sich vorwiegend das stabilere Kation [March, 1992]. Im nächsten Schritt kommt es zu einem 1,2 - Shift. Der Rest R_2 reagiert als Nucleophil und wandert unter Mitnahme beider Elektronen des bindenden Elektronenpaares (anionotrop) zum meist schon tertiären Carbenium-Kohlenstoffatom. Infolge der Verschiebung bildet sich ein neues Carbenium-Ion **4**. Durch Abspaltung eines Protons entsteht das stabilere Produkt **5**. Triebkraft für die Umlagerung ist die, durch Delokalisation der Ladung des Carbenium-Ions zum Sauerstoffatom bedingte, zusätzliche Stabilisierung. Sofern es sich bei dem Substituenten R_2 um Wasserstoff handelt, tritt eine 1,2 - Hydridshift auf. Für die relative Wanderungsfähigkeit lässt sich meist folgende Reihenfolge finden: Phenyl- > *tert* - Butyl- > Ethyl > Methyl > H. Welcher Substituent tatsächlich eine 1,2-Shift eingeht ist allerdings auch von den Reaktionsbedingungen abhängig [Sykes 1988].

Namensgeber für die Reaktion ist das 2,3-Dimethylbutandiol **6**, auch Pinakol genannt. Bei der Destillation mit starker Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung eines Wassermoleküls die Carbonylverbindung Methyl - *tert* - butylketon **7** (Pinakolon).



Für die Umsetzung von Pinakol zu Pinakolon mit einer Selektivität bis 72 % ist dreistündiges Erhitzen unter Rückfluss in 6 N Schwefelsäurelösung notwendig. Die Umlagerung verläuft bezüglich des Pinakols erster Ordnung ab. [Ikushima 1999]. Andere Verbindungen, wie Epoxide **8**, Halogenhydrine **9** und Allylalkohole **10** reagieren bei der Behandlung mit Säuren bzw. Lewis - Säuren analog, wenn auch mit unterschiedlicher Reaktivität.



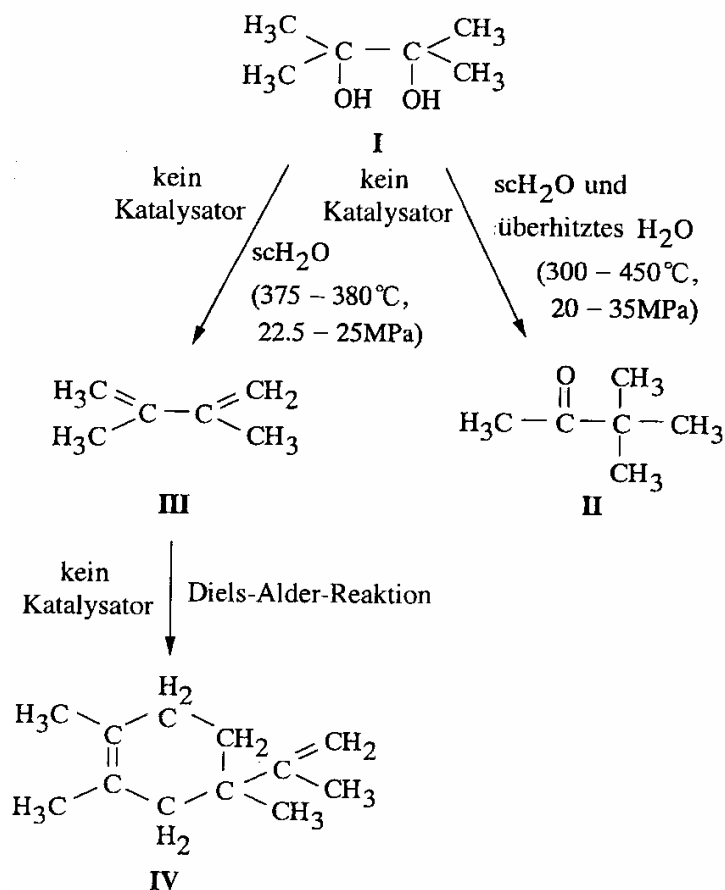
3.8.2 Pinakol-Umlagerungen in SCW

Die Pinakolumlagerung im nah- und überkritischen Wasser ohne Säurezugabe wurde von Ikushima et al. [Ikushima 1999, 2000] untersucht. Als Modells substanz wurde das klassische Pinakol (2,3-Dimethylbutandiol) ausgewählt, da hier die meisten Vergleichswerte unter Standardbedingungen vorlagen. Die Umlagerung vom Pinakol zum Pinakolon wurde spektroskopisch in-situ via Echtzeit FTIR – Messung überwacht. Die Spektren zeigten bei einer Wellenzahl von 1701cm^{-1} ein Signal, dessen Intensität mit fortschreitender Reaktion zunahm. Es konnte als die CO – Streckschwingung des gebildeten Pinakolons identifiziert werden. Im gleichen Maß wie die Intensität des Signals bei 1701 cm^{-1} zunahm, verringerte sich die Intensität des Signals bei 945 cm^{-1} , welches der OH – Beugeschwingung im Pinakol zugeordnet werden konnte. Diese ersten Ergebnisse konnten mittels GC – MS und ^1H – NMR Analytik bestätigt werden; Pinakol lagert sich trotz Verzicht auf Säurezugabe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen rasch zu Pinakolon um. Bei $390\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 25 MPa und einer Verweilzeit von 108 s wurde eine Selektivität bezüglich des Pinakolons von nahezu $100\text{ }\%$ erreicht. Ein Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Umlagerung, eine Reaktion erster Ordnung im Bezug auf das eingesetzte Pinakol, ergab eine drastische Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang zu nah- und überkritischen Reaktionsbedingungen. In Tabelle 3.9 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung vom Pinakol zum Pinakolon für verschieden Versuchsbedingungen dargestellt.

Tab 3.6: Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von Pinakol zum Pinakolon

Druck/MPa	Temperatur/°C	Säurezugabe	k/s^{-1}	Quelle
Atmosphärendruck	100	2,43 M H_2SO_4	$2,9 \cdot 10^{-3}$	Bunton, 1958
Atmosphärendruck	113,5	0,71 M $HClO_4$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Duncan, 1956
46,7	70	0,871 wässr. HCl	$1,1 \cdot 10^{-5}$	Moriyoshi, 1970
25	400	-	$5,7 \cdot 10^{-2}$	Ikushima, 1999
25	450	-	$3,1 \cdot 10^{-1}$	Ikushima, 1999
22,5	400	-	$8,9 \cdot 10^{-2}$	Ikushima, 1999
20	400	-	$3,2 \cdot 10^{-2}$	Ikushima, 1999

Der Vergleich der Daten zeigt, dass die Umlagerung bei 25 MPa und 450 °C mehr als 100mal schneller ist, als die Reaktion in 2,43 M H_2SO_4 und 0,71 M $HClO_4$ und 28200mal schneller als die Reaktion in 0,871 wässr. HCl – Lösung bei 46,7 MPa und 70 °C. Pinakolon konnte bei den untersuchten Reaktionsbedingungen als einziges Produkt nachgewiesen werden, lediglich im Bereich zwischen 375 und 380 °C und 22,5 und 25 MPa konnte ein anderes hier bevorzugt entstandenes Produkt nachgewiesen werden:



Unter diesen Bedingungen dehydratisiert Pinakol **I** nahezu vollständig zu 2,2 – Dimethyl-1,3- butadien **III**, welches im darauf folgenden Schritt in einer intermolekularen Diels – Alder Reaktion zu 1,2,4 – Trimethyl – 4 – isopropenylcyclohexen **IV** abreagiert. Die Aktivierungsenergien für die Pinakolumalgerung wurden für 25 MPa zu 55,7 kJ/mol berechnet, während sich zum Beispiel bei 46,7 MPa und HCl – Zugabe (0,871 M) aus den Versuchsergebnissen eine Aktivierungsenergie von 155 kJ/mol ergibt. Insgesamt wurde festgestellt, dass die Aktivierungsenergien beim Übertritt in den nah- und überkritischen Bereich stark absanken.

4. Experimenteller Teil

4.1 Kontinuierliche Hochdruckanlage (Strömungsrohr)

4.1.1 Anlagenaufbau (Strömungsrohr)

Die in Abschnitt 5.2 und 5.3 beschriebenen kinetischen Untersuchungen in nah- und überkritischem Wasser wurden in einer kontinuierlichen Hochdruckanlage durchgeführt, die in Abb. 4.1 schematisch wiedergegeben wird. Der Hochdruckteil der Anlage ist für folgende Bedingungen ausgelegt:

- Reaktionsdrücke bis 50 MPa
- Temperaturen bis 500 °C
- Verweilzeiten zwischen 6 s und 400 s
- Volumenströme zwischen 0,3 L h⁻¹ bis 3 L h⁻¹

Als Werkstoff für die Anlage wurde die Nickelbasislegierung Inconel 625[®] eingesetzt, eine Legierung, die sich bei Untersuchungen zur Korrosion in nah- und überkritischem Wasser sowohl unter sauren Bedingungen als auch in Gegenwart von Sauerstoff als vergleichsweise beständig erwiesen hat [Kaul 1995].

Die Überwachung der Hochdruckanlage (Strömungsrohr) erfolgt über einen Personalcomputer. Hierzu wird das Programm Visual Designer 3.0[®] der Firma Intelligent Instrumentation eingesetzt. Dieses Programm setzt sich aus den Teilprogrammen „Diagram“ und „Run“ zusammen. Der Teil „Diagram“ bietet die Möglichkeit einer schnellen, einfachen und objektorientierten Programmierung von Funktionen, so dass auch komplexe Regelungsprobleme gelöst werden können und eine Anpassung der MSR – Programmierung an den Umbau einer Anlage flexibel und unkompliziert möglich ist. Hierzu können vorgefertigte Bausteine per Drag and Drop zusammengefügt und anschließend mit den entsprechenden Signalleitungen verbunden werden. Der Teil „Run“ bildet die eigentliche Benutzeroberfläche. Hier können die verschiedensten Anlagenparameter mit Hilfe von vorgefertigten Anzeigemodulen auf dem Bildschirm dargestellt werden, so lässt sich der Aufbau des

Kontrollpanels den Bedürfnissen des Benutzers anpassen. Zusätzlich zu den Ist - Wert - Anzeigen der Massendurchflüsse sind Charts eingefügt, die den zeitlichen Verlauf des Ist – Wertes wiedergeben. Auf dem Kontrollpanel werden der aktuelle maximale Reaktionsdruck und die aktuellen maximalen Temperaturen eingestellt. Beim Erreichen dieser Werte, erfolgt eine optische und akustische Alarmausgabe. Dies eröffnet die Möglichkeit bei Erreichen des Alarmzustandes, durch einen manuellen Eingriff den eingetretenen Zustand zu korrigieren. Allerdings führen die Alarmkontakte der Kontaktmanometer und Kontaktthermometer bei 50 MPa und 500 °C zu einer unmittelbaren Sicherheitsabschaltung. Das Kernstück der Anlage bildet ein Strömungsrohrreaktor (C1), wobei wahlweise je nach gewünschter Verweilzeit ein 50 oder ein 10 mL Rohr eingesetzt werden kann. Das 50 mL Rohr hat einen Innendurchmesser von 5/16“, einen Außendurchmesser 9/16“ und eine Länge von 1 m. Der zweite kleinere Reaktor mit einem Volumen von 10 ml besteht aus einem 3 m langen gewendelten Rohr mit einem Innendurchmesser von 2,11 mm und einem Außendurchmesser von 6,35 mm. Die wässrige Eduktlösung wird aus einem unter geringem Vordruck (Stickstoff, ca. 2 bar) stehenden Vorratsbehälter (B1) über eine Hochdruckmembranpumpe (P1) in die Anlage dosiert. Der Behälter befindet sich auf einer Waage, deren Änderung beständig ausgelesen wird. Die Daten werden über eine Schnittstelle an einen Personalcomputer weitergeleitet, wo mit Hilfe des

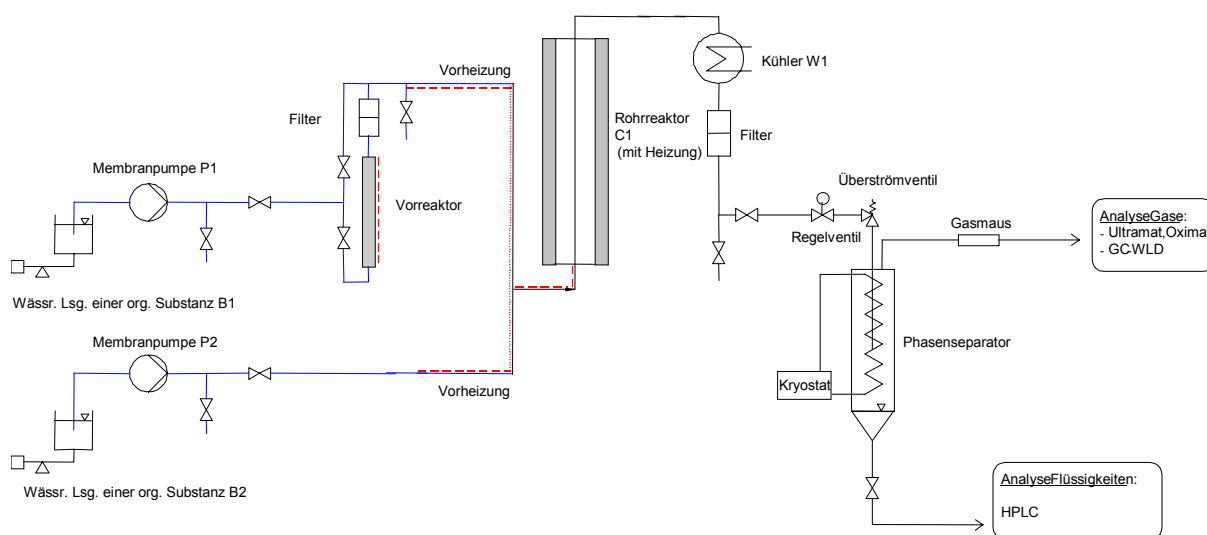


Abb. 4.1: Zeichnung der Hochdruckanlage (Strömungsrohr).

Programms Visual Designer® ein gemittelter Massenfluss ermittelt wird. Der Massenfluss wird manuell durch Veränderung des Hubs an der Pumpe geregelt. Zur Dämpfung der konstruktionstechnisch bedingten Druckschwankungen befindet sich nach der Hochdruckmembranpumpe (P1) ein Pulsationsdämpfer. Der Eduktstrom wird über eine Induktionsheizung erhitzt. Sofern schwerlösliche organische Komponenten verwendet werden, können diese über eine zweite Hochdruckmembranpumpe (P2) gefördert werden. Sie kann auch eingesetzt werden, wenn für kleine Verweilzeiten große Stoffströme erforderlich sind oder Oxidationsreaktionen durchgeführt werden, wobei mit der einen Pumpe (P1) die zu oxidierende Komponente und mit der anderen Pumpe (P2) das Oxidationsmittel (Wasserstoffperoxidlösung) gefördert wird. Die Stoffströme werden unmittelbar vor dem Reaktor in einem Mischkopf (T-Stück) miteinander vereinigt und dem Reaktor von unten zugeführt. Der Reaktionstemperatur im Reaktor wird von einem elektrisch betriebenen Zwei-Zonen-Rohrofen aufrechterhalten. Die Regelung erfolgt über zwei Inconel – Thermoelemente, die sich am Reaktoreingang und –ausgang befinden. Nach Austritt aus dem Reaktor wird die heiße und unter Druck stehende Reaktionslösung in einem Doppelrohrwärmetauscher (W1) mit gewendelttem Innenrohr abgekühlt, passiert einen Filter, um eventuell entstandene Feststoffe aufzufangen, und wird über ein pneumatisch betriebenes Regelventil und ein federbelastetes Überstromventil mehrstufig auf Umgebungsdruck entspannt. Zur Regelung des Druckes in der Anlage gibt es zwei Druckaufnehmer, am Eingang und am Ausgang des Strömungsrohres, die die aktuellen Drücke messen und den Anlagendruck über das Regelventil auf den Sollwert halten. Nachdem die Reaktionslösung das Regelventil passiert hat, gelangt es in einen auf 4 °C gekühlten Phasenseparator aus Glas, in dem Flüssig- und Gasphase getrennt werden. Aus dem Flüssigkeitsstrom können Proben gezogen werden, die der Analytik zugeführt werden. Aus dem Gasstrom können ebenfalls (mit Hilfe einer Edelstahlgasmaus) Proben genommen werden, die der Gasanalytik zugeführt werden. Die Gasströme werden mit Hilfe eines Seifenblasenzählers ermittelt. Die Analyse der Proben erfolgt wie in Abschnitt 4.4 beschrieben.

4.1.2 Verweilzeitverhalten (Strömungsrohr)

Der Umsatzgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird durch die Kinetik, die Stofftransportgeschwindigkeit und die Verweilzeit bestimmt. Die Verweilzeit wird definiert als die Zeit, die ein Volumenelement des durchgesetzten Stoffgemisches zum Durchtritt durch den Reaktionsraum braucht. Bei der Auslegung von Reaktoren werden enge Verweilzeitverteilungen angestrebt. Nur bei einem idealen Strömungsrohr mit Kolbenströmung kann davon ausgegangen werden, dass alle Teilchen gleich lange im Reaktionsraum verweilen, da hier alle Volumenelemente die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Schon beim Übergang zur laminaren Strömung ergibt sich, bedingt durch die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten, eine breitere Verweilzeitverteilung.

Das Verweilzeitverhalten realer Reaktoren wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. In einem realen Strömungsrohr wird die laminare Strömung durch eine axiale und radiale Vermischung überlagert. Diese Vermischung kann mehrere Gründe haben. Einerseits treten Wirbelbildungen und Turbulenzen auf, die zu einer konvektiven Vermischung in Strömungsrichtung führen, andererseits kann eine ungleichförmige Verteilung der Geschwindigkeiten der Teilchen über dem Rohrquerschnitt auftreten. Eine weniger große Rolle spielt die molekulare Diffusion.

Als Grenzfälle für das Verweilzeitverhalten von Reaktoren lassen sich zwei Typen unterscheiden: das so genannte ideale Strömungsrohr mit Kolbenströmung und der so genannte ideal durchmischte Rührkessel mit unmittelbarer Vermischung des Zulaufs mit dem Reaktorinhalt. Alle anderen Typen kontinuierlich betriebener Reaktoren lassen sich in ihrem Verweilzeitverhalten zwischen diesen einordnen.

Der Mittelwert der Verweilzeit τ lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} = \frac{V_R \cdot \rho}{\dot{m}} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

hierbei bedeuten : V_R = Reaktorvolumen

ρ = Dichte unter Reaktionsbedingungen

\dot{V} = Volumenstrom

\dot{m} = Massenfluss

Die mittlere Verweilzeit gibt nur bei Betrachtung eines idealen Strömungsrohres mit Kolbenströmung Auskunft über die tatsächliche Aufenthaltszeit der Teilchen im Reaktionsapparat. Für eine kinetische Auswertung von in realen Reaktoren gewonnenen Messdaten ist die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens dieser Reaktoren unumgänglich. Die experimentelle Ermittlung erfolgt über eine Verdrängungsmarkierung. Hierbei wird zur Zeit $t=0$ eine Markierungssubstanz (Essigsäure) in den Reaktor eingespritzt. Sie verdrängt mit der Zeit das sich zuvor im Reaktor befindliche Medium. Die Essigsäurekonzentration wird mittels einer kalibrierten Leitfähigkeitsmesszelle am Reaktorausgang bestimmt. Als Ergebnis dieser Messungen ergibt sich, nach Auftragung der relativen Essigsäurekonzentration c_t/c_0 gegen die Zeit, eine so genannte Verweilzeitsummenkurve $F(t)$.

Beim idealen Strömungsrohr ergibt sich für die Verweilzeitsummenkurve eine Sprungfunktion, die wie folgt mathematisch dargestellt werden kann:

$$\frac{c_t}{c_0} = F(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } \frac{t}{\tau} < 1 \\ \text{und} \\ 1 & \text{für } \frac{t}{\tau} \geq 1 \end{cases} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

dabei bedeuten: c_t = Konzentration der Markierungssubstanz im Ablauf

c_0 = Konzentration der Markierungssubstanz im Zulauf

t/τ = reduzierte Verweilzeit

Die Differentiation der Verweilzeitsummenkurve ergibt das Verweilzeitspektrum $w(t)$:

$$w(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (\text{Gl. 4-3})$$

In Abbildung 4.2 sind vergleichend die Verweilzeitsummenkurven eines idealen Strömungsrohres, eines idealen kontinuierlichen Rührkessels und eines laminar durchströmten Strömungsrohres wiedergegeben.

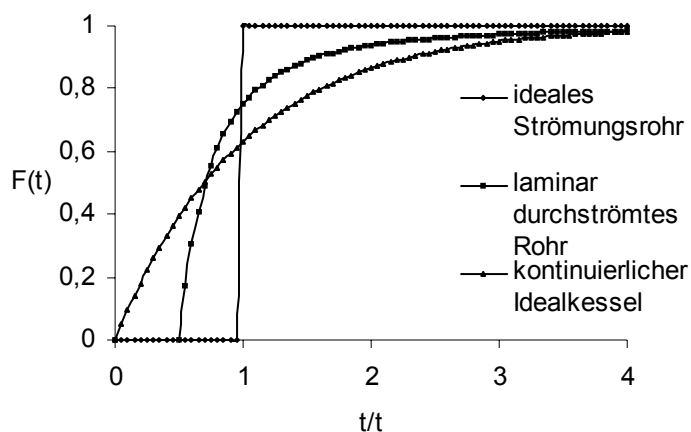


Abb. 4.2 : Verweilzeitsummenkurven für ideales Strömungsrohr, kontinuierlicher Idealkessel und laminar durchströmtes Rohr.

Die Untersuchungen des Verweilzeitverhaltens der Strömungsrohrreaktoren wurden mit Essigsäurelösung (5 % g g⁻¹) als Markierungssubstanz durchgeführt. Wie Abbildung 4.3 zeigt, ist der Temperatureinfluss auf das Verweilzeitverhalten in der gesamten Hochdruckanlage* gering. Mit steigender Temperatur wird die mittlere Verweilzeit zu geringeren Verweilzeiten verschoben, was auf die Änderung der Dichte zurückzuführen ist.

* Eine Probennahme direkt nach dem Reaktor war bei hohen Temperaturen und Drücken nicht möglich.

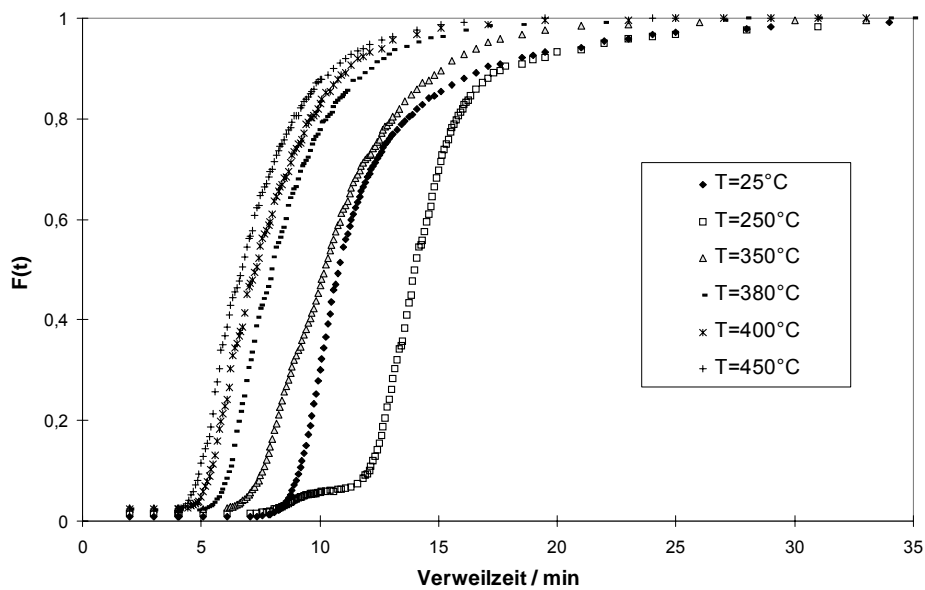


Abb. 4.3: Verweilzeitsummenkurve der Gesamtanlage bei 230 bar, Massenfluß 10 g min^{-1} [Krammer, 1999].

Deshalb wurden im Weiteren die Verweilzeitmessungen bei einer Temperatur von 25°C vorgenommen. Hierzu wurde die Anlage so modifiziert, dass direkt nach dem Reaktor die durch das Strömungsrohr durchgetretene Flüssigkeit entspannt wurde und die Essigsäurekonzentration mit einer kalibrierten Leitfähigkeitsmesszelle gemessen werden konnte. Eine Möglichkeit zur Modellierung eines realen Strömungsrohres ist das Kasakadenmodell (Zellenmodell). Hier wird das Verweilzeitverhalten eines Rohrreaktors durch eine Folge von N idealen hintereinander geschalteten kontinuierlichen Rührkesseln beschrieben.

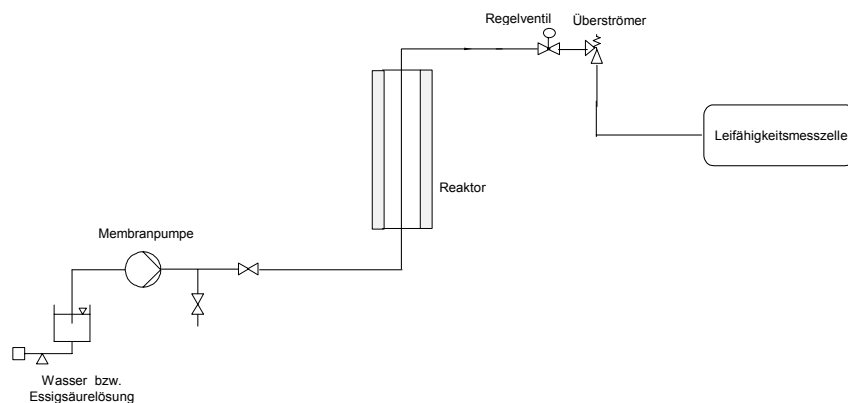


Abb. 4.4: Fließbild der kontinuierlichen Strömungsrohr-Apparatur zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens.

Zur Anpassung an die experimentell ermittelten Verweilzeitverteilungen muss die Anzahl N der Kaskadenstufen bestimmt werden, die annähernd das gleiche Spektrum liefern.

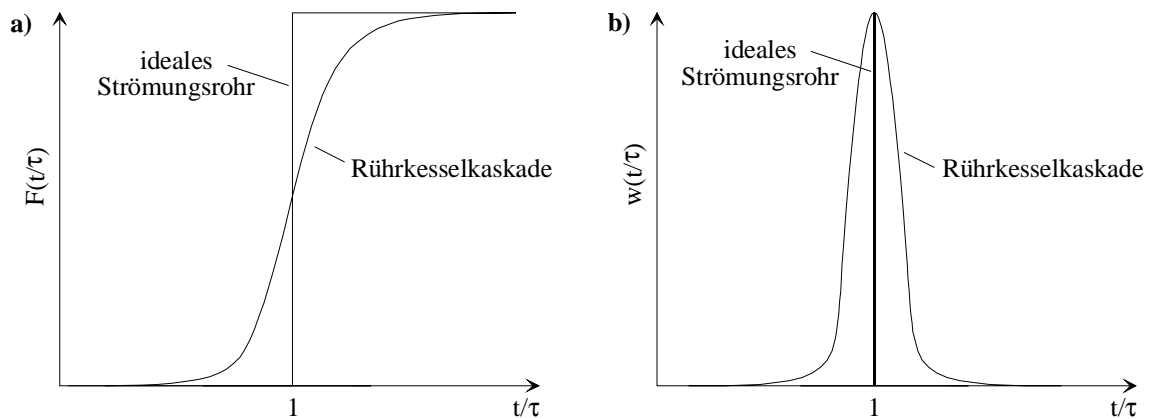


Abb.4.5: Verweilzeitsummenkurve (a) und Verweilzeitverteilung (b) [Levenspiel, 1972].

Das Verweilzeitspektrum einer Rührkesselkaskade ist durch die folgende Gleichung [Levenspiel, 1972] gegeben:

$$w(t/\tau) = \frac{N}{(N-1)!} e^{-\frac{Nt}{\tau}} \left(\frac{Nt}{\tau} \right)^{N-1} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

hierbei bedeuten: τ = mittlere Verweilzeit in der Kaskade

N = Anzahl der Rührkessel

Die Verweilzeitsummenkurve einer Kaskade mit N idealen Rührkesseln ergibt sich dann durch Integration aus dem Verweilzeitspektrum:

$$\frac{c_{tN}}{c_0} = F(t) = 1 - \left[1 + N \cdot t / \tau + \frac{1}{2!} (N \cdot t / \tau)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} (N \cdot t / \tau)^{(N-1)} \right] \cdot e^{-N \cdot t / \tau} \quad (\text{Gl. 4-6})$$

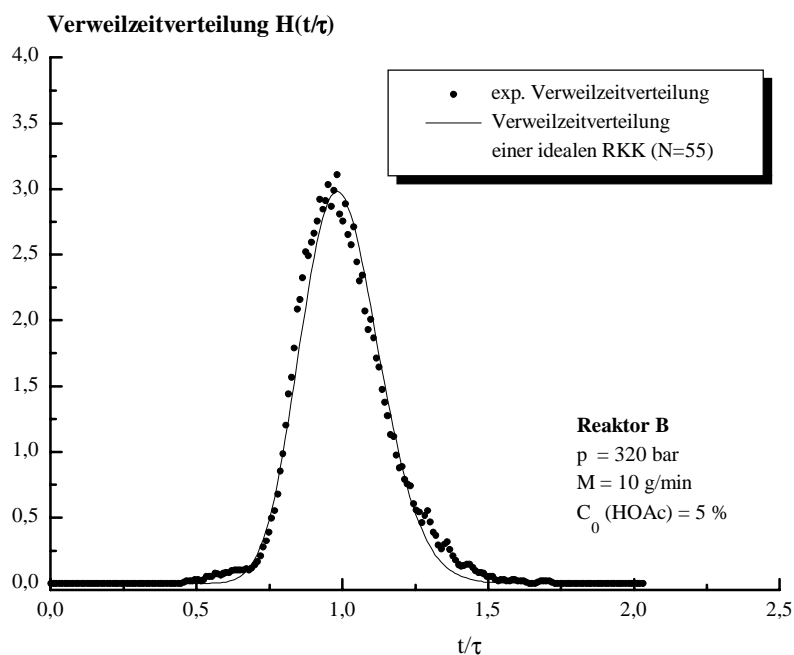


Abb. 4.6: Experimentelle und berechnete Verweilzeitverteilung des 50 mL Reaktors bei 32 MPa und 10 g min^{-1} Massenstrom der Markerlösung [Krammer, 1999].

Die für die Anpassung notwendigen Stufenzahlen schwanken je nach Reaktor, Massenstrom und Druck zwischen 16 und 65. Der größere Reaktor (50 mL) zeigt, sowohl bei niedrigem als auch bei hohem Druck und für alle Massenströme bei hohen Stufenzahlen ($38 < N < 65$) nahezu das Verweilzeitverhalten eines idealen Strömungsrohres, daher wurde bei der Berechnung der Verweilzeit des realen Reaktors von einem idealen Strömungsrohres ausgegangen werden. Der kleinere Reaktor (10 mL) besitzt lediglich bei hohem Druck ein vergleichbares Verweilzeitverhalten ($27 < N < 58$). Daher wurde der kleinere Reaktor nur in Ausnahmefällen eingesetzt, wenn unter den Betriebsbedingungen eine Realisierung der gewünschten Verweilzeit mit dem großen Reaktor unmöglich war.

4.1.3 Versuchsbeschreibung (Strömungsrohr)

Bedingt durch die gute Löslichkeit des organischen Reaktionspartners in Wasser konnte eine wässrige Lösung eingesetzt werden, wobei entionisiertes Wasser verwendet wurde. Je nach Massenfluss wurde die Anlage mit einer oder zwei Pumpen gefahren. Die Vorratsbehälter mussten auf einen permanenten Vordruck von zwei bar gebracht werden. Die Lösung der Ausgangsstoffe wurde mit Membranpumpen auf Reaktionsdruck gebracht. Nach Erreichen des eingestellten Drucks wurden die Massenflüsse durch Variation des Pumpenhubs der gewünschten Verweilzeit angepasst. Anschließend wurden die Vorheizung und dann der Rohrfen um den Reaktor eingeschaltet.

In Abhängigkeit vom eingestellten Massenfluss brauchte die Versuchsanlage unterschiedlich lange bis sie einen stationären Zustand erreicht hatte. Daher wurden jeweils Flüssigkeitsproben der Anlage entnommen nachdem mindestens 600 g des Reaktionsgemischs die Anlage verlassen (entspricht dem Gesamtvolumen der Anlage) hatten und neue Verweilzeiten durch Variation der Massenflüsse eingestellt. Die daraus resultierenden Temperatur- und Druckschwankungen waren nach ca. 60 Minuten wieder eingestellt. Auf diese Art und Weise wurde bei allen Versuchen verfahren.

Die Druckschwankungen während der Versuchszeit lagen bei ± 2 bar. Die Temperaturschwankungen bewegten sich im Bereich von ± 5 °C.

Zur Aufzeichnung der Temperatur und Druckverläufe wurde ein Schreiber der Firma Chessel verwendet, mit dessen Hilfe auch eine Notabschaltung der Anlage eingerichtet wurde. Bei Betriebstemperaturen über 500 °C oder Drücken über 50 MPa wird die Stromzufuhr zur Anlage automatisch über eine Relaischaltung ausgeschaltet.

4.2 Diskontinuierliche Hochdruckanlage (Autoklav)

4.2.1 Anlagenaufbau (disk. Hochdruckanlage)

Die in Abschnitt 5.1 beschriebenen Vorversuche wurden zum Teil in einer diskontinuierlichen Anlage durchgeführt, deren Kernstück ein 250 ml Autoklav (C) aus Inconel 625[®] ist. Er besitzt eine Wandstärke von 12 mm und eine Pilzdorn-Dichtung. Die wässrigen Lösungen werden mit Hilfe einer Spindelpresse (P) in den Autoklaven (C) eindosiert. Der Autoklav (C) wird mittels eines Mantelheizleiters (2000 W, um den Reaktor gewandelt, 2mm, Länge: 6 m) erhitzt, der über einen PID-Thermoregler eingestellt werden kann. Der Reaktorausstrag wird in einem Gegenstrom-Doppelrohrwärmetauscher (W) mit gewandeltem Innenrohr (Länge: 1,5 m) abgekühlt und über ein Handregelventil entspannt. Abgesichert ist die Apparatur über eine Berstscheibe und eine zweite Temperaturkontrolle am Reaktormantel. Die Batchreaktoranlage ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die technischen Daten sind im Anhang wiedergegeben.

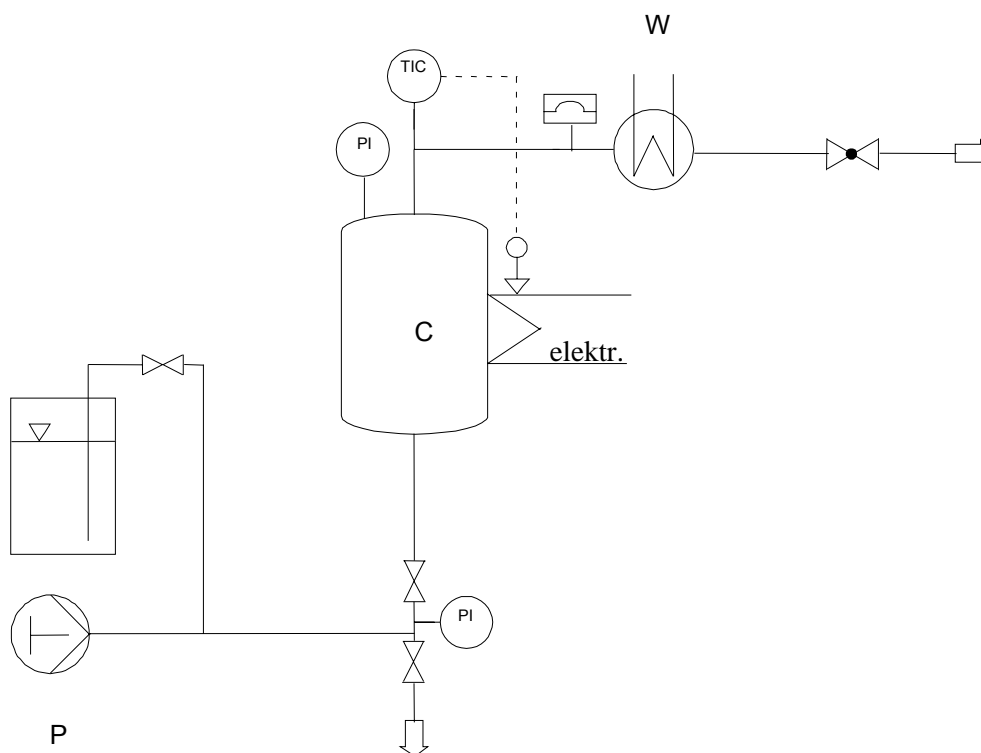


Abb. 4.7: Zeichnung der Batchreaktoranlage.

4.2.2 Versuchsbeschreibung (disk. Hochdruckanlage)

Der Autoklav (C1) muss zuerst auf die Reaktionstemperatur gebracht werden, bevor Eduktlösung zudosiert werden kann, da beim Aufheizvorgang bedingt durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten der verwendeten Reaktormaterialien Undichtigkeiten auftreten können. Ist die Reaktionstemperatur erreicht, wird manuell via Spindelpresse (P1) Eduktlösung in die Anlage eindosiert. Der Druckaufbau im Reaktor erfolgt durch das Verdampfen der Eduktlösung bei Reaktionstemperatur. Durch schnelles Zudosieren erfolgt die Grobeinstellung des Drucks. Bei der anschließenden Feineinstellung wird schrittweise Flüssigkeit nachdosiert und so lange abgewartet, bis Druck und Temperatur wieder einen konstanten Wert angenommen haben. Nachdem der gewünschte Reaktionsdruck erreicht ist, wird die Messzeit gestartet. Sie beträgt bei Stabilitätsuntersuchungen eine Stunde und bei Oxidationsreaktionen 15 Minuten. Zur Beendigung des Versuchs wird die Reaktionslösung über ein Hochdruckventil entspannt und beim Durchtritt durch den Doppelrohrwärmetauscher (W1) abgekühlt.

4.3 Kontinuierliche Hochdruckanlage (Treibstrahlreaktor)

Die in Abschnitt 5.4 beschriebenen Untersuchungen der Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol in nah- und überkritischem Wasser wurden in einer kontinuierlichen Hochdruckanlage mit Treibstrahlreaktor (Differentialkreislaufreaktor) durchgeführt, deren schematischer Aufbau in Abb. 4.8 wiedergegeben wird.

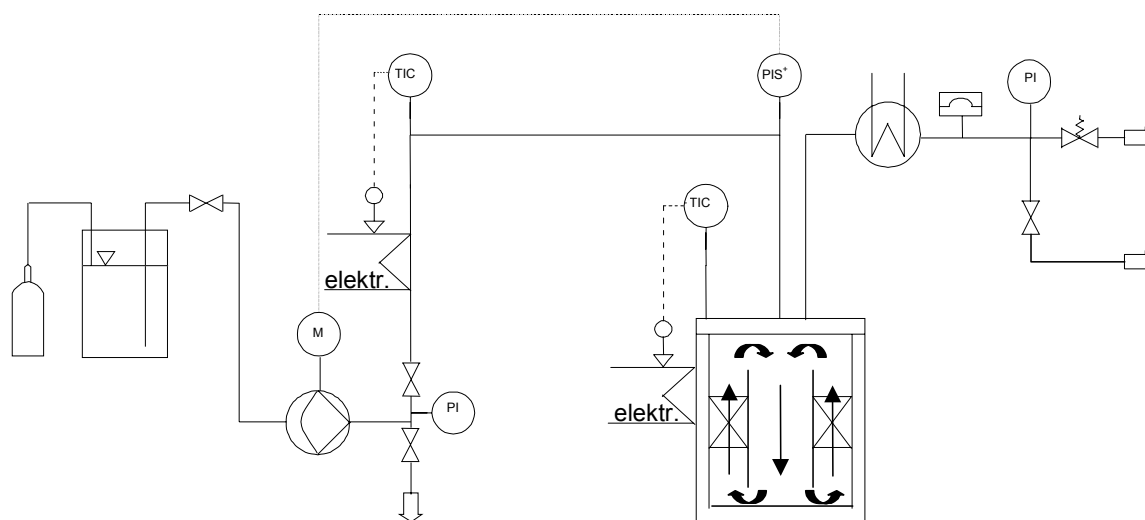


Abb. 4.8: Zeichnung der Hochdruckanlage (Treibstrahlreaktor).

4.3.1 Treibstrahlreaktor

Zentrales Element der Anlage ist ein Treibstrahlreaktor (Differentialkreislaufreaktor). Als Werkstoff für den Treibstrahlreaktor einschließlich der Einbauten wurde, wie auch bei den schon beschriebenen Reaktoren, die Nickelbasislegierung Inconel 625[®] verwendet.

Der Reaktor besteht aus einem massiven zylindrischen Hauptkörper mit einer zentrierten 20 mm Bohrung und einem aufflanschbaren Deckel, der durch einen federunterstützten und mit Silber überzogenen C-Ring aus Inconel[®] X 750 abgedichtet wird. Im Deckel befinden sich drei Bohrungen (Hochdruckanschlüsse); jeweils eine für die ein- und austretenden Stoffströme, sowie eine für die Aufnahme eines Thermoelementes, das zur Messung der Temperatur im Inneren des Reaktors eingesetzt wird. Im Reaktorkörper befinden sich drei symmetrisch angeordnete Bohrungen, die zur Aufnahme von Heizpatronen mit einer Gesamtleistung von 500 W dienen. Zur feineren Verteilung des eintretenden Eduktstromes ist an der Deckelunterseite eine Düse mit einer 0,6 mm Öffnung eingeschraubt. In die Bohrung des Reaktors ist ein Einsteckrohr eingelassen, das durch lasergeschnittene Ringronden aus einem Hastelloy[®] C 22 Drahtgeflecht zentriert wird. Die Länge des Einsteckrohres ist so bemessen, dass es gerade zwischen Boden und Deckel des Reaktors passt. Die Ringronden können auch dazu dienen, eine Katalysatorschüttung im Außenraum zwischen Einsteckrohr und Reaktor zu fixieren. Die obere Ringrunde wird durch einen Spannring in einem konstanten Abstand zum Reaktordeckel gehalten. Im unteren Bereich befindet sich am Einsteckrohr eine Verdickung, auf der die untere Ringrunde aufliegt. Die technischen Voraussetzungen für die Umlenkung der Reaktionslösung werden dadurch erreicht, dass die Wand des Einsteckrohres sowohl am oberen als auch am unteren Ende bis auf vier Stützen ausgefräst wurde. Der Reaktor besitzt ein Gesamtvolumen von 16 cm³, hiervon können ca. 8 cm³ für eine Katalysatorschüttung genutzt werden.

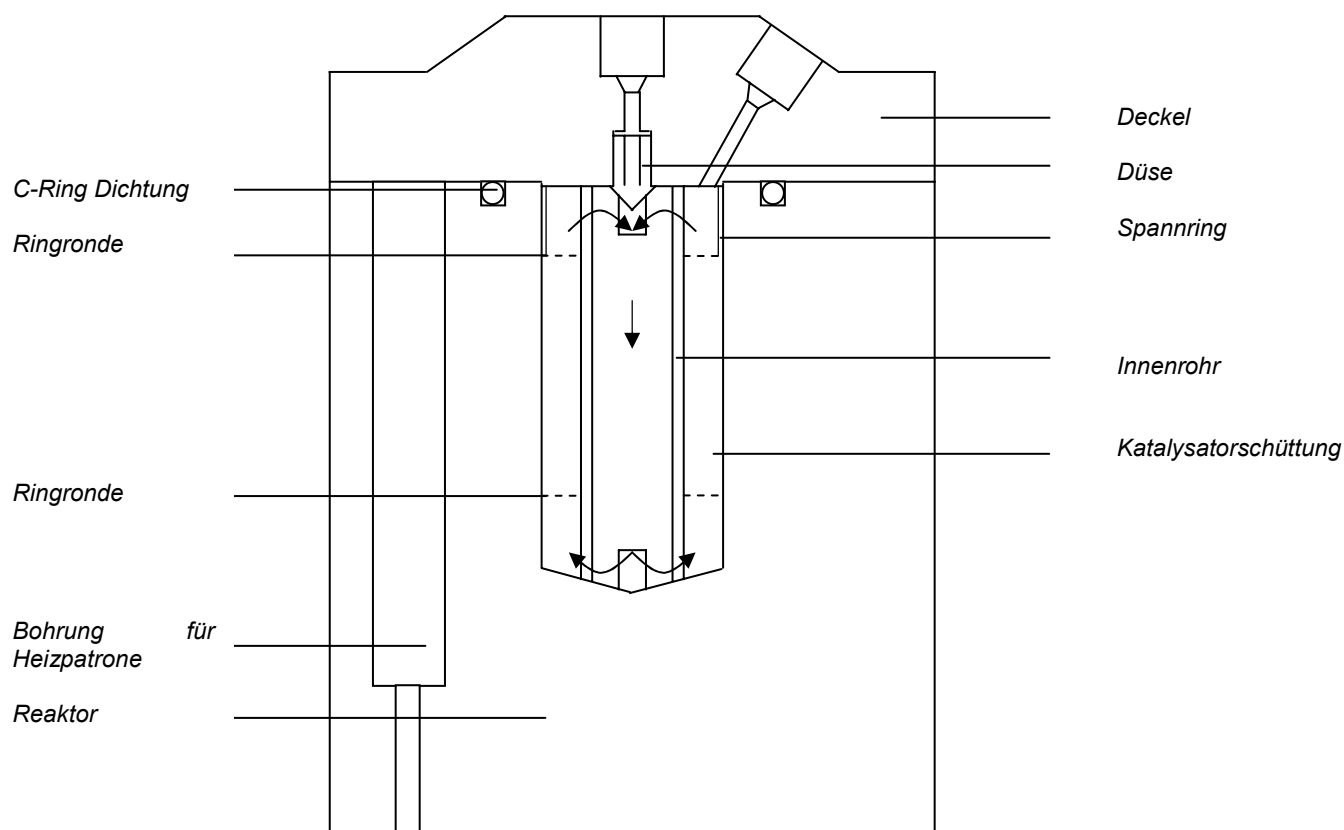


Abb. 4.9: Zeichnung des Treibstrahlreaktors.

Im kontinuierlichen Betrieb tritt das Reaktionsgemisch senkrecht von oben in den Reaktor ein. Durch die Düse gelangt es in den Innenraum des Einsteckrohres und strömt nach unten. Am Reaktorboden wird die Reaktionslösung durch seitliche Öffnungen des Einsteckrohres in den Außenraum zwischen Rohr- und Reaktorwand umgelenkt und strömt wieder in Richtung Reaktordeckel, wo ein Teil der Reaktionsmischung über eine weitere Öffnung im Deckel ausgeschleust wird. Der Rest wird durch den eintretenden Strahl, bedingt durch eine leichte Druckdifferenz zwischen Außenraum und Innenraum des Einsteckrohres, angesaugt und nach unten in Richtung Reaktorboden mitgerissen. Die Strömungsverhältnisse und die Durchmischungseigenschaften des Treibstrahlreaktors wurden in einem 1:1-Plexiglas-Modell sichtbar gemacht.

4.3.2 Anlagenaufbau (Treibstrahlreaktor)

Die Eduktlösung wird in einem druckfesten Vorratsbehälter (Volumen: 10 l) vorgelegt. Zum Betreiben der Membranpumpe muss der Behälter unter einem Vordruck von zwei bis drei bar (Stickstoff) stehen. Die Eduktlösung wird mittels einer Membranpumpe aus dem Vorratsbehälter in die Hochdruckanlage gefördert und auf Reaktionsdruck gebracht. Hierbei erfolgt die Regelung des Massenstroms über manuelle Änderung des Pumpenhubs. Konstruktionsbedingte Druckpulsationen werden durch den Einbau eines Pulsationsdämpfers nach der Pumpe ausgeglichen. Vor Eintritt in den Reaktor passiert die Eduktlösung die Vorheizung, bestehend aus einem Aluminiumblock mit Heizpatrone und außen aufgewickelter Hochdruckleitung. Hier wird die Reaktionslösung auf ca. 200 °C vorgewärmt. Im Reaktor wird die Mischung mittels der im Reaktor eingebauten Heizpatronen auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Steuerung der Temperatur erfolgt durch zwei kompakte Temperaturregler der Firma Eurotherm.

Die aus dem Reaktor austretende Reaktionslösung wird durch einen Doppelrohrwärmetauscher mit gewendelttem Innenrohr geleitet, wo sie mit Wasser im Gegenstrom auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Anschließend wird sie über ein federbelastetes Überströmventil auf Umgebungsdruck entspannt. In einem Phasenseparator aus Glas wird die Lösung weiter abgekühlt und die Phasen separiert. Flüssige Proben können über einen Dreivegehahn entnommen und der Analytik zugeführt werden.

4.3.3 Durchmischungsverhalten und Verweilzeitverhalten (Treibstrahlreaktor)

Das Durchmischungsverhalten des Treibstrahlreaktors wurde in einem 1 : 1-Modell aus Acrylglas bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur via Stoßmarkierung mit einem roten Farbstoff bei Umgebungsbedingungen untersucht. [Bröll 2001] Die zeitliche Verteilung des Farbstoffs im Treibstrahlreaktor wurde mit einer Digitalkamera aufgenommen und ist in Abbildung 4.10 für einen konstanten Massenstrom, der einer Verweilzeit von 3 s entspricht, wiedergegeben. Die injizierte Farbe trat nach 0,3 s durch die Düse in den Reaktor ein, strömt im Innenraum des

Einsteckrohr nach unten, wurde am Boden umgelenkt und floss im Außenraum wieder nach oben. Nach ca. 3 s war die Farbe einmal im Reaktor umgelaufen und im weiteren zeitlichen Verlauf nahm die Farbintensität der homogenen Lösung kontinuierlich ab.

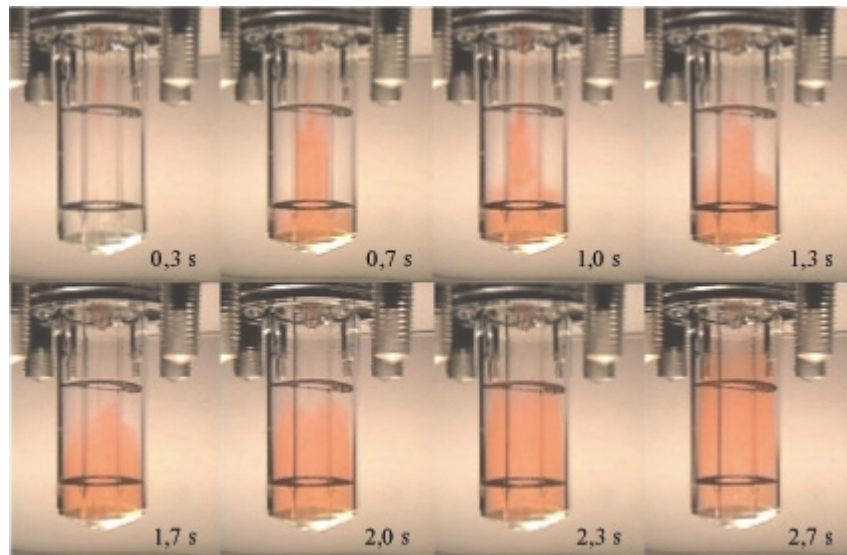


Abb. 4.10: Verweilzeitverhalten des Treibstrahlreaktors.

Das Verweilzeitverhalten des Treibstrahlreaktors wurde von Krämer und Bröll [Krämer 2001, Bröll 2001] sowohl bei Umgebungs- als auch bei Reaktionsbedingungen untersucht. Bei den Stoßmarkierungsexperimenten wurde Essigsäure als Tracer eingesetzt. Der Essigsäuregehalt der den Reaktor verlassenden Lösung wurde direkt am Reaktoraustritt mittels Leitfähigkeitsmessung bestimmt. Ein Vergleich mit der Verweilzeitkurve eines idealisierten Rührkessels zeigt, dass der Treibstrahlreaktor nahezu ideales Rührkesselverhalten zeigt. Dies gilt insbesondere bei kurzen Verweilzeiten.

Die Messungen unter Reaktionsbedingungen erwiesen sich bedingt durch vorhandene Totvolumina der Zuleitungen und Dichteschwankungen hervorgerufen durch die Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Kühler als nicht auswertbar. [Krämer 2001] Da die Messungen bei Umgebungsbedingungen bewiesen haben, dass der Reaktor sich nahezu ideal verhält, wurde für Reaktionsbedingungen ebenso ein ideales Rührkesselverhalten angenommen. Die geringere Viskosität und die

höhere Selbstdiffusion der Reaktionslösung unter Reaktionsbedingungen sollten die Vermischung im Reaktor weiter verbessern, wodurch die getroffene Annahme gerechtfertigt erscheint.

4.3.4 Versuchsbeschreibung (Treibstrahlreaktor)

Für alle Versuche wurden wässrige Lösungen eingesetzt, wobei entionisiertes Wasser verwendet wurde. Der Vorratsbehälter musste auf einen permanenten Vordruck von ca. zwei bar eingestellt werden. Die wässrige Lösung des organischen Eduktes wurde mittels Membranpumpe auf Reaktionsdruck gebracht. Nach Erreichen des eingestellten Drucks wurde der Massenfluss durch Variation des Pumpenhubs der gewünschten Verweilzeit angepasst. Der genaue Massenfluss wurde erst nach Erreichen der Reaktionsbedingungen durch Differenzwägung bestimmt. Im Folgenden wurden zuerst die Vorheizung (Aluminiumblock) und dann die Reaktorheizung eingeschaltet.

Nach Erreichen der Reaktionsbedingungen (Druckaufbau und Aufheizphase) wurden Flüssigkeitsproben entnommen, wobei in Abhängigkeit vom eingestellten Massenfluss die Wartezeit bis zum Erreichen des stationären Zustands unterschiedlich war, so wurden erst Flüssigkeitsproben der Anlage entnommen nachdem mindestens 250 g des Reaktionsgemischs die Anlage verlassen (entspricht dem Gesamtvolumen der Anlage) hatten. Nach Entnahme der Probe wurde ein neuer Massenfluss eingestellt. Die daraus resultierenden Temperatur- und Druckschwankungen waren nach ca. 30 Minuten wieder eingestellt. Auf diese Art und Weise wurde bei allen Versuchen verfahren. Die Druckschwankungen während der Versuchszeit lagen bei ± 2 bar. Die Temperaturschwankungen bewegten sich im Bereich von ± 5 °C.

4.4 Sichtzelle –Phasengleichgewichtsapparatur

Sichtzelle – Phasengleichgewichtsapparatur

Die Kenntnis über die Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktor ist grundlegender Bestandteil für die Aufstellung der Kinetik einer Reaktion. Zur Berechnung dieser Verweilzeit sind die Dichten der Reaktionslösung unter den Reaktionsbedingungen

erforderlich. Weiterhin sollte gewährleistet sein, dass die Reaktionslösung unter den Reaktionsbedingung homogen ist und somit keine die Reaktion behindernde Stofftransportlimitierungen durch Phasenübergänge vorliegen. Gerade Informationen von Phasengleichgewichten und Dichten binärer oder ternärer wässriger Systeme liegen in der Literatur selten vor. Daher wurden für die kinetischen Untersuchung Phasengleichgewichts- und Dichtemessungen der wässrigen Lösungen der Edukte und der erwarteten Hauptprodukte in einer Sichtzellenapparatur (Abb. 4.10) durchgeführt. Die Anlage ist für Drücke bis 50 MPa und Temperaturen bis 450 °C ausgelegt. Das Kernstück bildet die Sichtzelle, ein zylindrischer und elektrisch temperierbarer Autoklav aus Inconel 625®, der zur Beobachtung von Phasengleichgewichten auf beiden Stirnseiten durch graphitgedichtete Saphirfenster verschlossen wird. Zur Bestimmung von Dichten können die Saphirfenster durch Inconel - Scheiben ersetzt werden. Zur Förderung nicht mischbarer Flüssigkeiten und zum Druckaufbau werden zwei Handspindelpressen eingesetzt. Die geförderte Menge ist der Zahl der Umdrehungen proportional. Zur besseren Durchmischung des Zelleninhalts wird ein Inconel 625 - ummantelter Magnetstab verwendet.

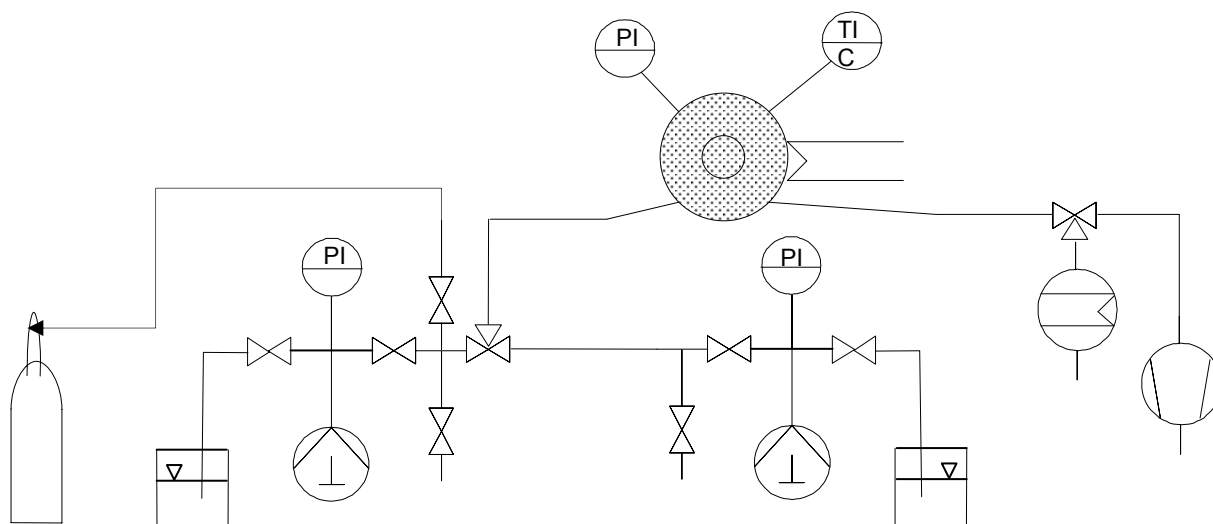
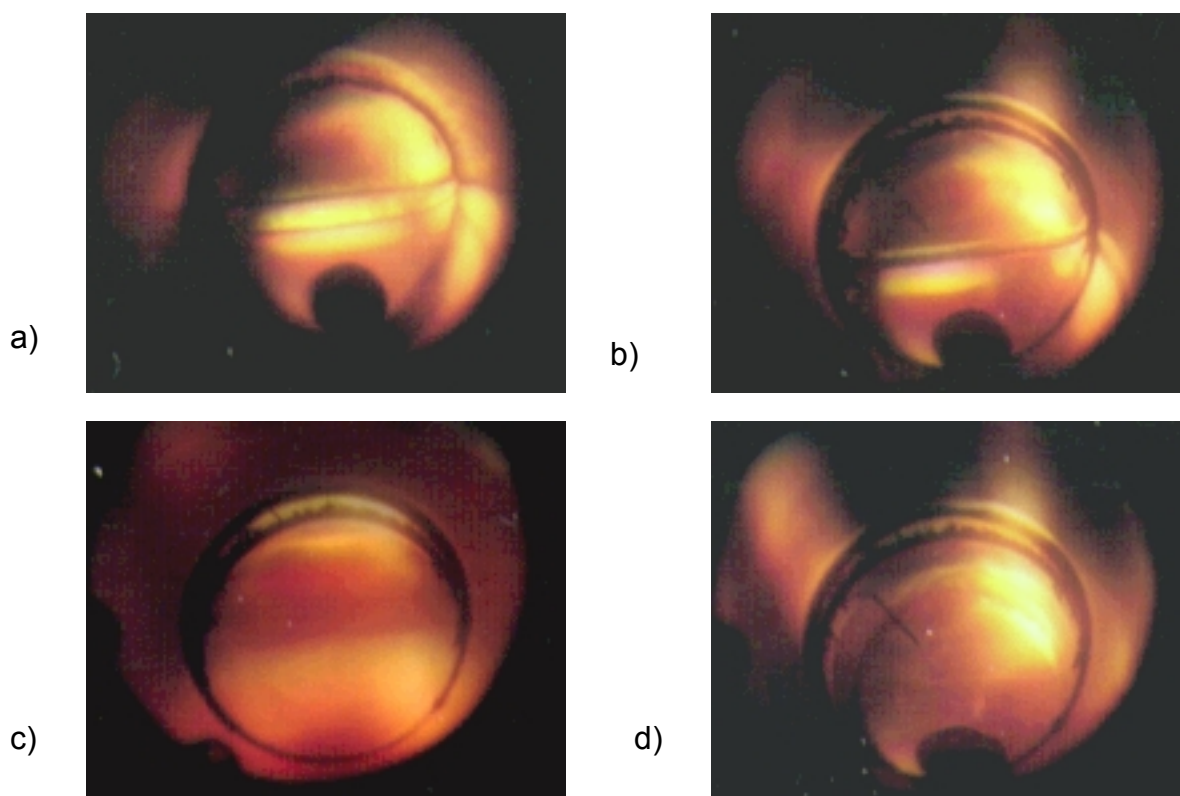


Abb. 4.10: Apparatur zur Bestimmung von Phasengleichgewichten und Dichten [Krämer 1996].

Für die Vorgehensweise bei Dichte- und Phasengrenzkurvenmessungen und den

weiteren Aufbau der Sichtzelle wird auf die Literatur verwiesen [Bröll 2001, Loschek 1999, Krämer 1996]. In Abbildung 4.11 ist exemplarisch der Phasenübergang im System 80 % Wasser und 20 % Cyclohexan dargestellt.



(a) Raumtemperatur

(b) Temperatur oberhalb der Entmischung der flüssigen Phasen ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$)

(c) Temperatur des Phasenumwandlungspunktes

(d) Temperatur oberhalb des Phasenumwandlungspunktes.

Abb. 4.11: Beobachtungssequenz im System 80% Wasser / 20% Cyclohexan [Krämer 1996].

Diese Apparatur ist auch für Gase geeignet, allerdings dürfen diese aus sicherheitstechnischen Gründen nur in der evakuierten Zelle vorgelegt werden. Ein weiteres Zudosieren in die gefüllte Zelle ist nicht möglich.

Um sicherzustellen, dass unter Reaktionsbedingungen ein homogenes System vorliegt reicht es aus nur die Siedelinie zu bestimmen. Es wurden ausschließlich binäre wässrige Systeme mit einem Anteil von $5\text{ }(\text{g g}^{-1})$ vermessen. Die Siedelinien und Dichten von wässrigen Lösungen folgender organischer Verbindungen wurden untersucht: Ethanal, Propanal, 1,2-Ethandiol 1,2-Propandiol.

Alle Lösungen zeigten ein Verhalten des Typs I in der Klassifizierung nach *Van Konynenburg* und *Scott*. [Van Konynenburg 1980] In Abbildung 4.12 sind die Siedelinien der Systeme Wasser/Acetaldehyd und Wasser/Propionaldehyd mit der Siedelinie von reinem Wasser verglichen.

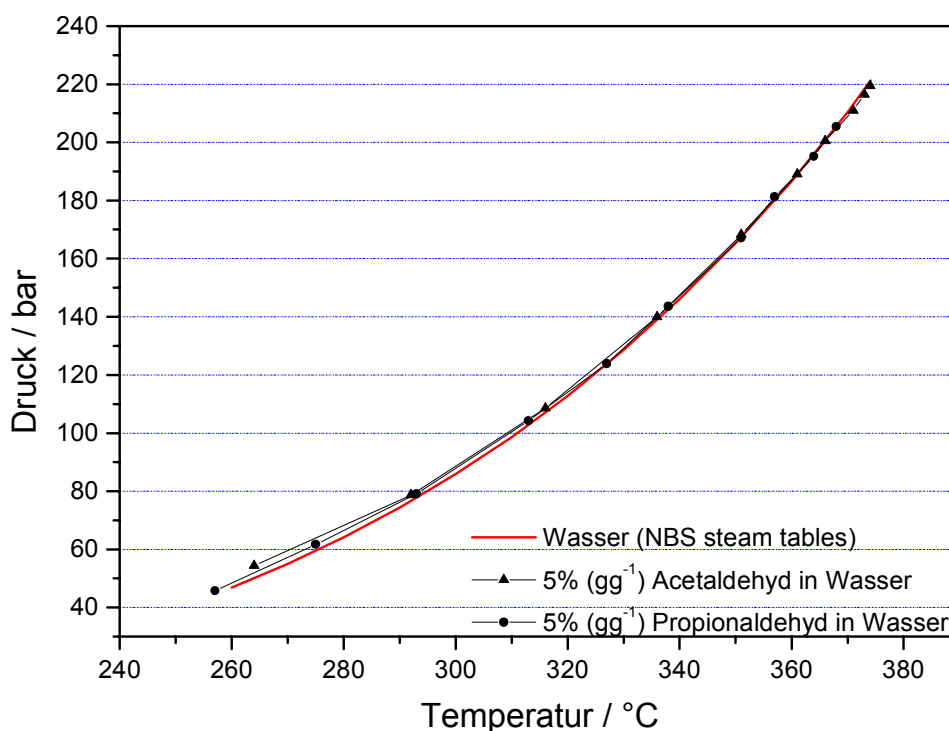


Abb. 4.12: Phasengleichgewicht von Acetaldehyd und Propionaldehyd in Wasser.

Die Untersuchung der Dichten der oben genannten Systeme ergab in den meisten Fällen eine nur geringe Abweichung zur Dichte von reinem Wasser. Als typisches Beispiel ist in Abbildung 4.13 der Dichteverlauf einer wässrigen Lösung von 5 % (g g^{-1}) Propanal gezeigt. Da die Dichtemessungen der Mischungen keine wesentlichen Abweichungen von der Wasserdichte ergaben, wurde im Weiteren für die Auslegung der Anlage und alle Berechnungen die Dichte des reinen Wassers verwendet.

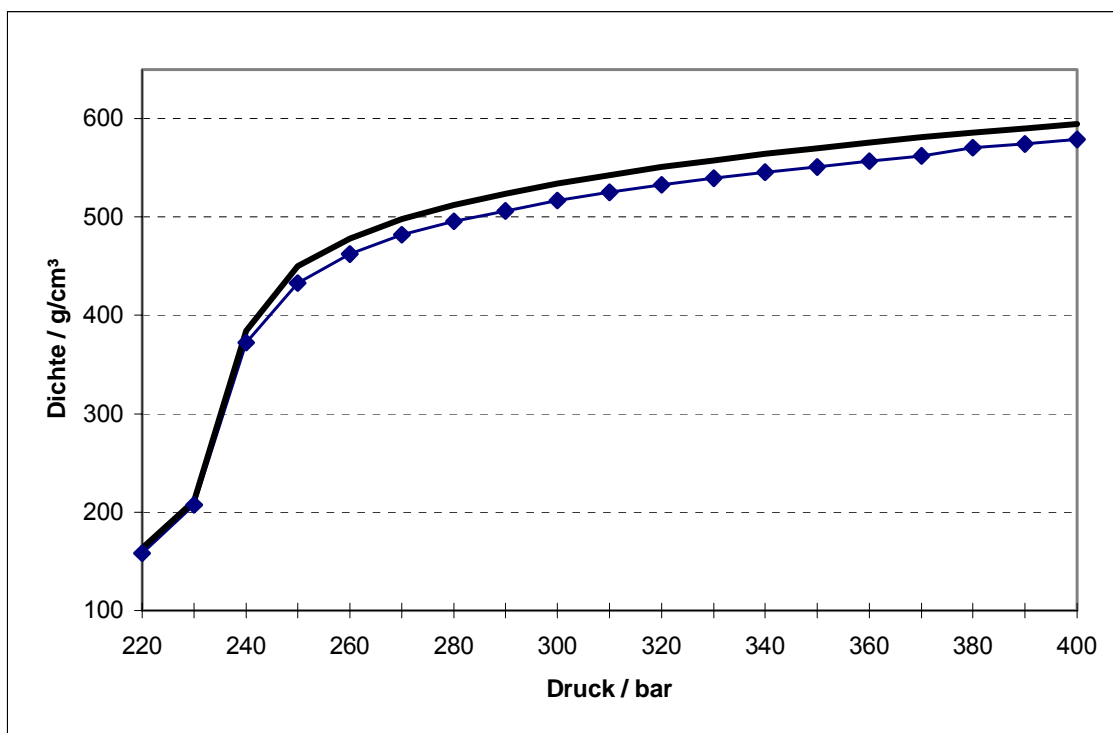


Abb. 4.13: Dichte einer 5 % (g g^{-1}) wässrigen Propionaldehydlösung bei einer Temperatur von 380 °C.

4.5 Analytik

Für die Analyse der Flüssigphase stehen zwei verschiedene Analytiksysteme zur Verfügung:

- Gaschromatographie (GC-MS)
- HPLC

4.5.1 GC – MS

Zur qualitativen Ermittlung des Produktspektrums wird ein Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer (Firma *Fisons* GC 8060 MS CB) und einem automatischen Probengeber eingesetzt. Die Analyse wässriger Proben mit einem Wassergehalt von mehr als 90 % (g g^{-1}) erweist sich bei einem herkömmlichen Aufgabeverfahren als problematisch. Bedingt durch den hohen Wassergehalt und dem dadurch bedingten erhöhten Energiebedarf zur Verdampfung der Probe kühlt

sich der Injektor nach dem Einspritzen stark ab. Dies führt zu einer inhomogenen Verdampfung der Probe, was insbesondere höhersiedende Komponenten diskriminiert. Um die Reproduzierbarkeit der Analysen zu gewährleisten wurde ein Aufgabesystem mit einer Dosiertechnik nach Deans [Deans 1984] und vorgeschalteter Vorverdampfungskammer aufgebaut, das eine vollständige und homogene Vorverdampfung der Probe gewährleistet. In Abbildung 4.14 ist die prinzipielle Funktionsweise der Deans - Dosiertechnik [David 1994, 1999] dargestellt. Eine schematische Darstellung des Vorverdampfungs- und Gasdosiersystems, welches sich aus drei Timer - gesteuerten Magnetventilen (MV 1, MV 2 und MV 3) und dem zentralen Bauteil *UniVap* zusammensetzt, ist in Abbildung 4.20 wiedergegeben. Das *UniVap* besteht aus einem Gehäuse mit mehreren Anschlüssen und zwei so ineinander greifenden Kapillaren, dass sich zwischen ihnen ein Ringspalt bildet. Hier entsteht im strömenden System ein Druckabfall, der dafür sorgt, dass im Normalfall kein Gas aus dem Mantelraum in die Transferkapillare eintreten kann. Durch geeignete Schaltung der Magnetventile werden die Druckverhältnisse umgekehrt und die zeitabhängige Druckdifferenz kann zur Probenaufgabe genutzt werden.

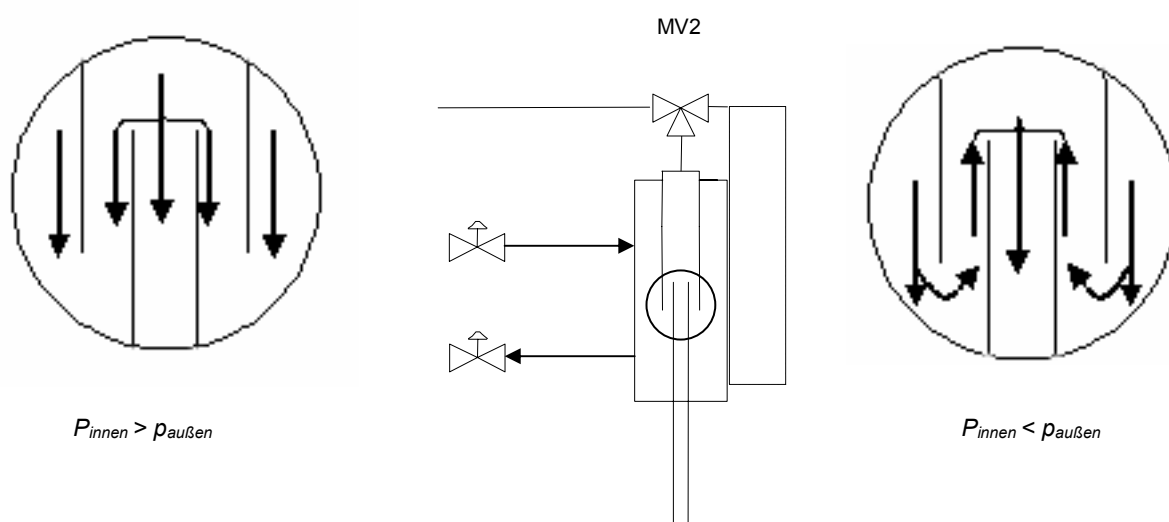


Abb. 4.14: Deans-Dosiertechnik.

Im Stand - by - Zustand fließt der Trägergasstrom über das MV 2 durch die obere Kapillare des *UniVap* direkt über die Transferkapillare und den Injektor auf die Kapillarsäule und dem Druckgefälle entsprechend durch den Ringspalt in den Mantelraum des *UniVap*. Nach erfolgter Probeninjektion wird das MV 1 über den

Timer umgeschaltet, so dass für einen definierten Zeitraum der Gasfluss durch die Vorverdampfungskammer unterbunden wird und die Probe vollständig verdampfen kann. Danach schaltet das MV 1 zurück und die Probe wird durch den Trägergasstrom aus der Vorverdampfungskammer über eine beheizte Leitung in das Gasdosiersystem gespült. Hier tritt die Probe zunächst in den Außenraum des Gasdosiersystems ein. Kurzzeitiges Umschalten von MV2 führt dazu, dass kein Trägergas auf die Kapillare im *UniVap* aufgegeben wird. Stattdessen erfolgt in dieser Zeitperiode Trägergaseinleitung in den Außenraum, so dass sich die Druckverhältnisse umkehren. Das umgeschaltete Trägergas drückt etwas Probe über den Ringspalt in die Transferkapillare. Die Probenmenge kann über die Dauer des Umschaltvorgangs und über den Gasfluss beliebig eingestellt werden. Nach erneutem Umschalten des MV 2 spült der Trägergasstrom, der jetzt wieder direkt auf die Kapillare im *UniVap* aufgegeben wird das Probevolumen durch den Injektor in die Trennsäule. Zum Spülen der Vorverdampfungskammer öffnet das MV 3 für eine gewisse Zeit. Anschließend steht das System für die nächste Probenaufgabe bereit.

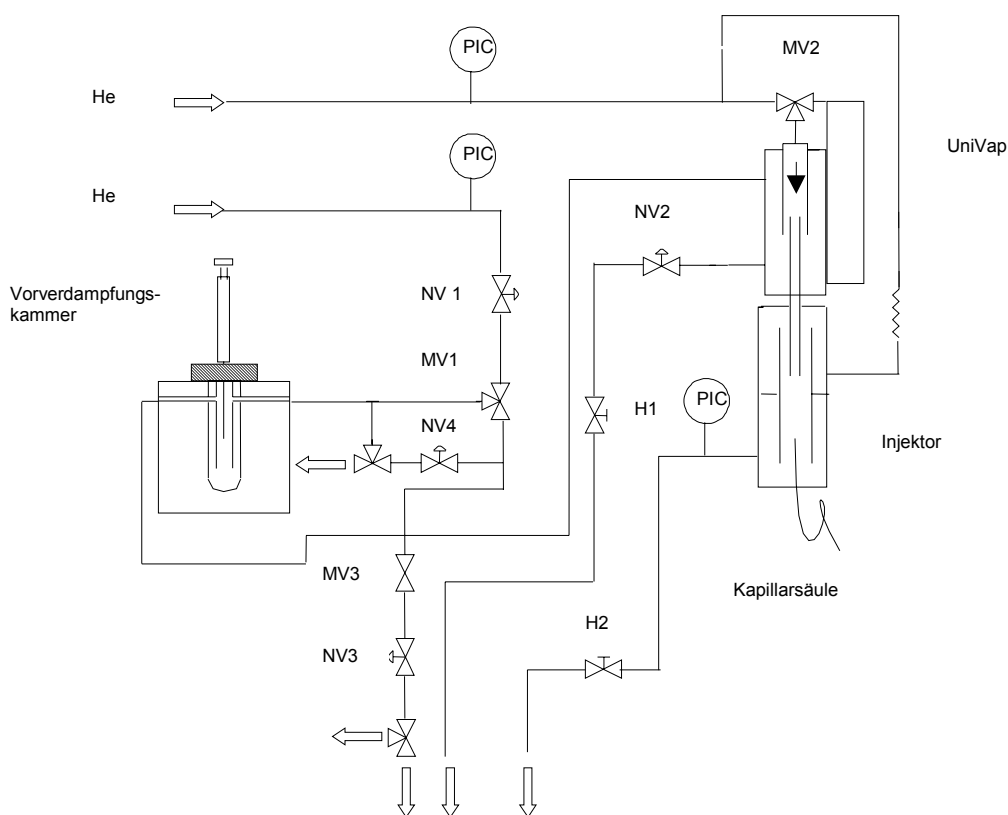


Abb. 4.15: Vorverdampfungs- und Gasdosiersystem des GC-MS.

Analysenbedingungen des GC-MS:

- * Säule: Fused Silica FFAP-Kapillarsäule der Firma CS GmbH, Länge: 50 m, ID: 0,32 mm, AD: 0,46 mm, Filmdicke: 0,26 µm
- * Carriergas: Helium
- * Detektor: Quadrupol FISIONS MD 800
- * Injektortemperatur: 250 °C
- * Quellentemperatur des Quadrupols: 280 °C
- * Temperatur der Gasaufgabeeinheit inkl. Vorverdampfungskammer: 250 °C
- * Verdampfungszeit: 100 s
- * Verzögerungszeit: 7 s
- * Probennahme: 6 s
- * Temperaturprogramm: 120° C (0 min), 10° C/min, 200° C (5 min) (je nach System kann auch ein anderes Temperaturprogramm eingestellt werden)

4.5.2 HPLC

Zur quantitativen und qualitativen Analyse der wässrigen Probelösungen wird ein HPLC-System eingesetzt, das die gleichzeitige qualitative Bestimmung und Quantifizierung von Alkoholen, Carbonylverbindungen und organischen Säuren via Ionenausschusschromatographie erlaubt. Eingesetzt wird ein isokratisches HPLC-System mit Differentialablenkungsrefraktometer (RI-Detektor) der Firma Varian GmbH. Die starke Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex bedingt eine gleichmäßige Temperierung (40°C) des Detektors. [Engelhardt 1977, Unger 1989] Das Trennsystem bildet die stark saure Kationenaustauschersäule *ION-300* (300 x 7,8 mm) der Firma *Interaction Chromatographie Inc.*, die in einem Säulenofen temperiert wird [Aced 1991, Antal 1990] Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit Hilfe der Software *Star Chromatography Workstation*, Version 5 der Firma *Varian*.

Alle Proben müssen bevor sie dem HPLC-System zur Analyse zugeführt werden können mit Ionenaustauscher behandelt werden, da eine Kontamination der Säule

mit Metallionen und somit eine Verminderung der Austauschkapazität vermieden werden muss. Hierzu werden jeweils 2,5 mL Probe mit ca. 250 mg *Amberlite*® *IR-120* Kationenaustauscher versetzt und 30 Minuten in einer speziell angefertigten Apparatur geschüttelt. Anschließend werden die Proben filtriert (Membranfilter aus hydrophilen Polyvinylidendifluorid (PVDF; 0,45 µm Porendurchmesser). Durch die Probenschleife mit einem Injektionsvolumen von 20 µl kann ein Konzentrationsbereich bis 5 g l⁻¹ abgedeckt werden, während stärker konzentrierte Proben um den Faktor 10 verdünnt werden müssen. Die Peakidentifizierung (Doppelbestimmung) erfolgt über die Retentionszeiten durch Vergleich mit den Reinsubstanzen. Im Folgenden sind die gesamten Analysenbedingungen tabellarisch dargestellt:

Analysenbedingungen HPLC

- * HPLC: Varian Star
- * Software: Star Chromatography Workstation Version 5.31S
- * Säule: Interaction ION-300/H+
- * SäulenTemperatur: 50 °C
- * InjektionsVolumen: 20 µl
- * Eluent: 0.002 M Schwefelsäure
- * Flow: 0.5 ml/min
- * RI-Temperatur: 40 °C
- * Analysator: RI ADCB(1 Volt)
- * Temperatur des Analysators: 40 °C
- * Analysendauer: 0:00 ... 40:00 min (je nach Substanz auch länger)

5. Ergebnisse

5.1 Screening- und Stabilitätsversuche

Als Reaktoren für die Screening- und Stabilitätsversuche wurden sowohl der Batch – Reaktor als auch das Strömungsrohr eingesetzt. Im Folgenden werden die untersuchten Reaktionen kurz tabellarisch dargestellt, um im Weiteren näher erläutert zu werden:

Tab 5.1: Aufstellung der Screeningversuche.

Edukte	Reaktor	Bedingungen	Produkte
1-Methoxy-2-propanol /5 % (g g ⁻¹)	Strömungsrohr	T: 300, 350, 380 und 400 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 2$ min	Propanal, Methanol 1,2-Propandiol
2,2'-Dihydroxypropylether /5 % (g g ⁻¹)	Strömungsrohr	T: 300, 350, 380 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 2$ min	Propanal, 1,2-Propandiol
2,2'-Dihydroxydiethyletherlösung /5 % (g g ⁻¹)	Strömungsrohr	T: 300, 350, 380 und 400 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 2$ min	Ethanal, 1,2-Eththandiol
1,5-Pentandiol /5 % (g g ⁻¹), Essigsäure 10% (g g ⁻¹)	Batchreaktor	T: 380 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 15$ min	Tetrahydropyran
1,6-Hexandiol /5 % (g g ⁻¹), Essigsäure 10% (g g ⁻¹)	Batchreaktor	T: 380 und 400 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 15$ min	5-Hexen-1-ol, Oxepan
2-Methyl-1,3-butadien /8% (g g ⁻¹)	Batchreaktor	T: 330, 370 und 410 °C, $p = 250$ und 350 bar, $\tau = 15$ und 60 min	Terpene, aromatische Verbindungen
Ethanal /5 % (g g ⁻¹)	Batchreaktor	T: 350, 380 und 410 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 60$ min	-
Ethandiol/5 % (g g ⁻¹)	Batchreaktor	T: 300, 370, 390, 400 und 410 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 60$ min	Ethanal
Propanal/Propandiol /5 % (g g ⁻¹)	Batchreaktor	T: 350, 380 °C, $p = 250$ bar, $\tau = 60$ min	Propanal

5.1.1 1- Methoxy-2-propanol

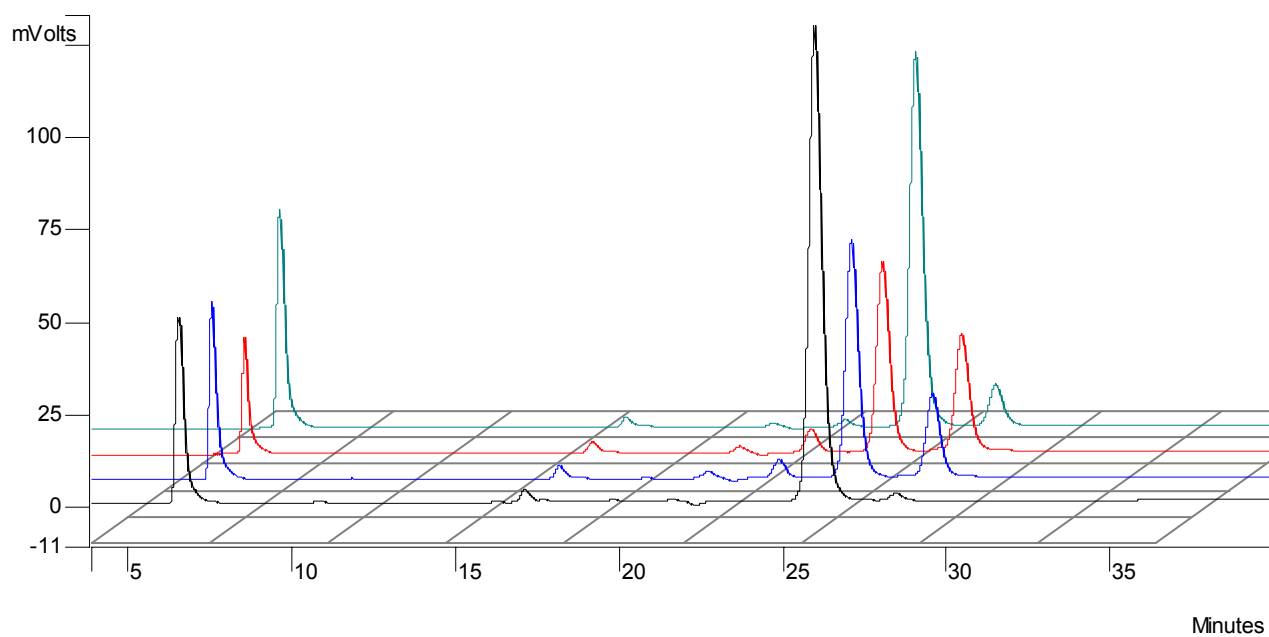
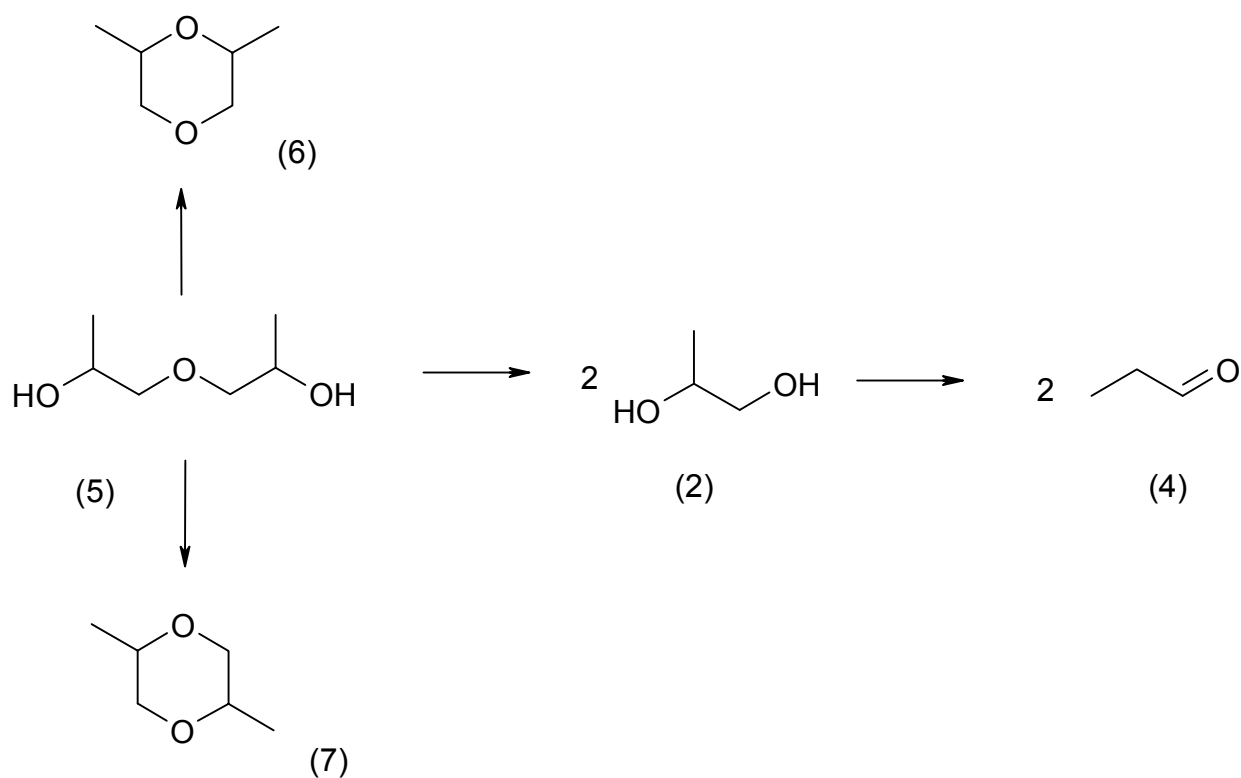


Abb. 5.1: HPLC – Chromatogramme der Reaktionslösungen von 1-Methoxy-2-propanol(5 % (g g⁻¹)) bei 300 °C (schwarz), 350 °C (blau), 380 °C (rot), 400 °C (grün).

5.1.2 2,2'-Dihydroxypropylether (Dipropylenglykol)



Die Reaktivität einer wässrigen Lösung der Verbindung *2,2'-Dihydroxypropylether* mit einem Anteil von 5 % (g g^{-1}) wurde im Strömungsrohr unter nah- und überkritischen Bedingungen untersucht. Die Versuche wurden unter Variation der Temperatur (300, 350 und 380 °C) bei einem Druck von 250 bar und einer Verweilzeit von 2 min durchgeführt. Neben dem Edukt und Methanol (Verunreinigung des Ausgangsstoffes) konnten bei allen Temperaturen 1,2-Propandiol und Propanal in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden.

Tab 5.3: Retentionszeiten der Verbindungen und ihr auftreten bei den Versuchstemperaturen.

Verbindung	Retentionszeiten/min	300 °C	350 °C	380 °C
1,2-Propandiol	21,6	X	X	X
Methanol	23,8	X	X	X
2,2'-Dihydroxypropylether	25,0	X	X	X
Propanal	28,4	X	X	X

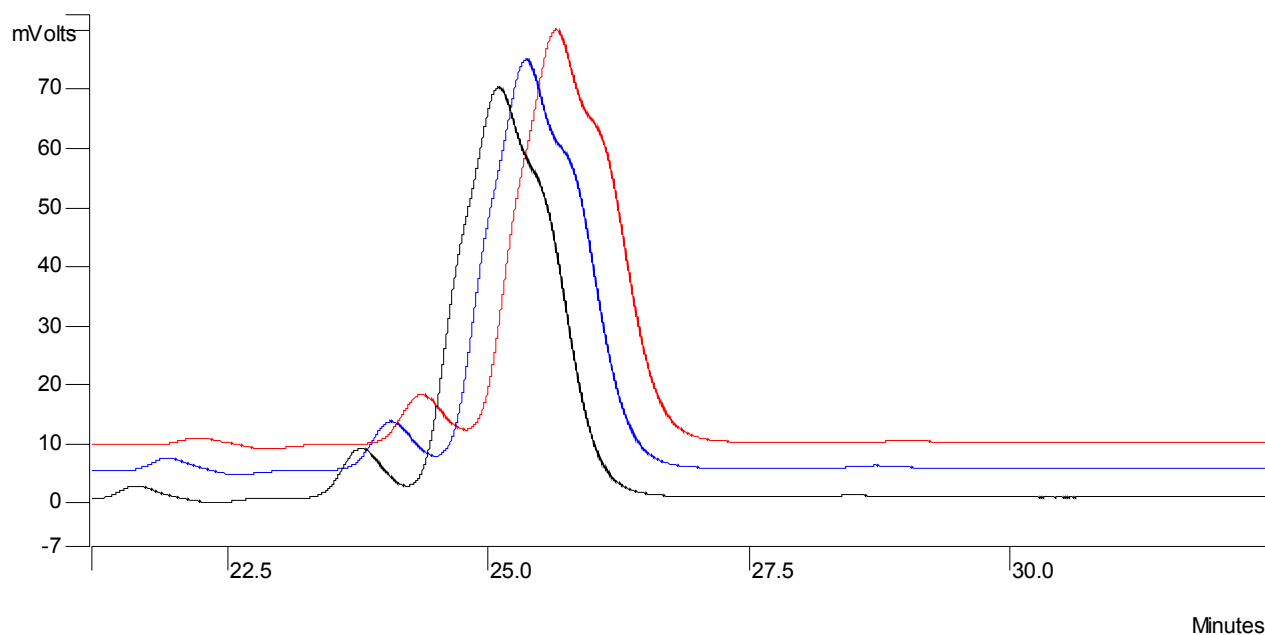
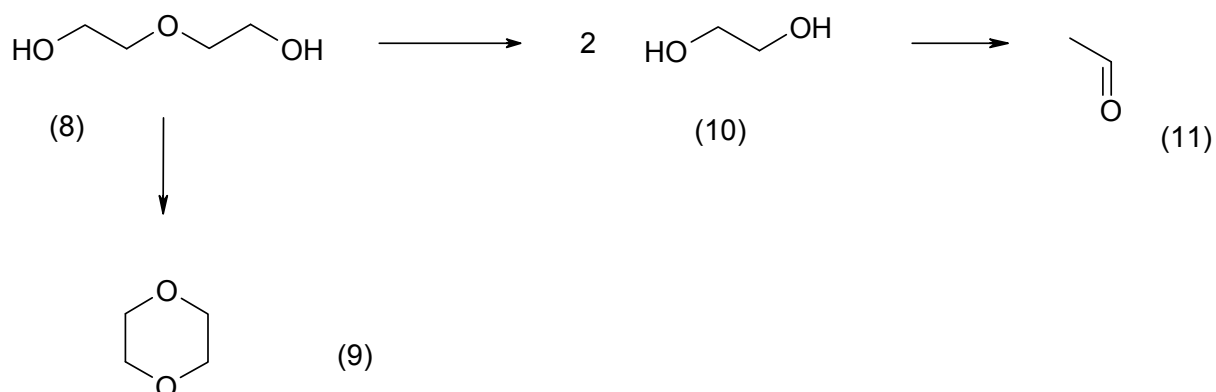


Abb. 5.2: HPLC – Chromatogramme der Reaktionslösungen von *2,2'-Dihydroxypropylether* (5 % g g^{-1}) bei 300 °C (schwarz), 350 °C (blau), 380 °C (rot).

5.1.3 2,2'-Dihydroxydiethylether (Diethylenglycol)



In einer Versuchsreihe wurde die Stabilität einer wässrigen 2,2'-Dihydroxydiethyletherlösung unter nah- und überkritischen Bedingungen im Strömungsrohr untersucht (Anteil 5 % (g g⁻¹)). Die Versuche wurden unter Variation der Temperatur (300°C, 350°C, 380°C, 400 °C) bei einem Druck von 250 bar und einer Verweilzeit von 2 min durchgeführt. Bei 300 °C und 350 °C konnte nur das Edukt nachgewiesen werden. Bei 380 °C und 400 °C wurden zusätzlich Ethylenglykol und in geringen Mengen Ethanal festgestellt.

Tab 5.4: Retentionszeiten der Verbindungen und ihr auftreten bei den Versuchstemperaturen.

Verbindung	Retentionszeiten/min	300 °C	350°C	380°C	400 °C
1,2-Ethandiol	20,5	-	-	X	X
2,2'- Dihydroxydiethylether	21,6	X	X	X	X
Ethanal	22,7	-	-	X	X

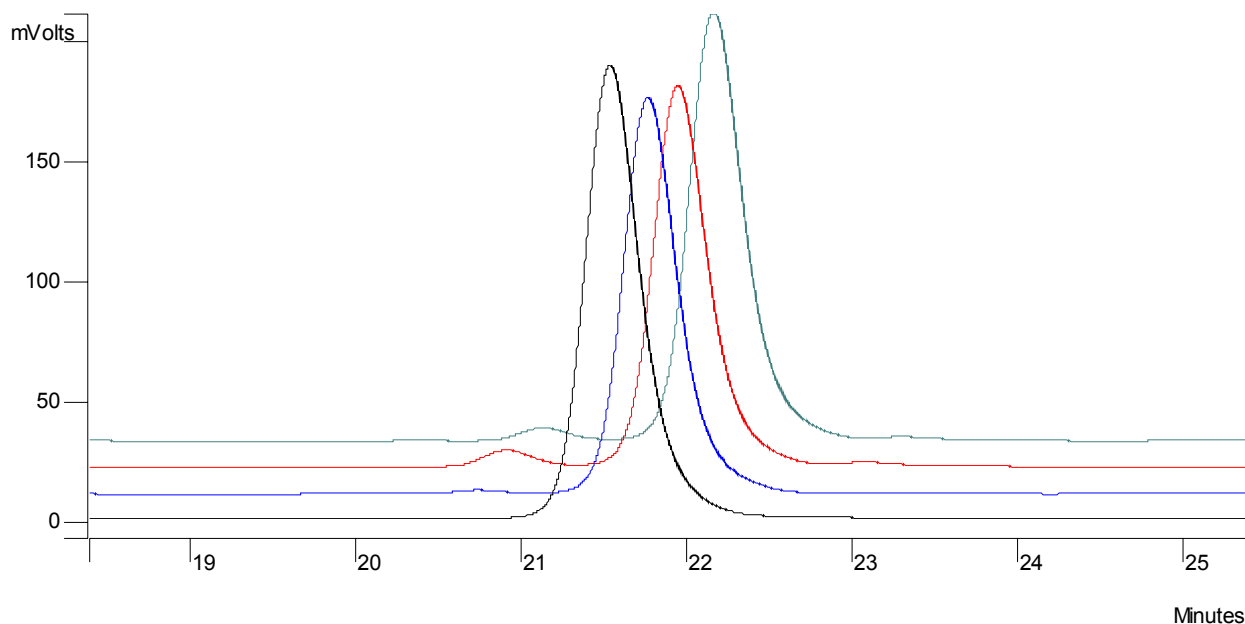
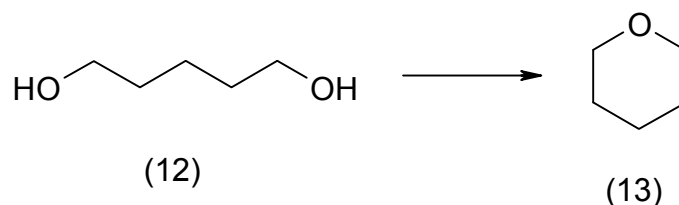


Abb. 5.3: HPLC – Chromatogramme der Reaktionslösungen von Diethylenglykol(5 % g g⁻¹) bei 300 °C (schwarz), 350 °C (blau), 380 °C (rot), 400 °C (grün).

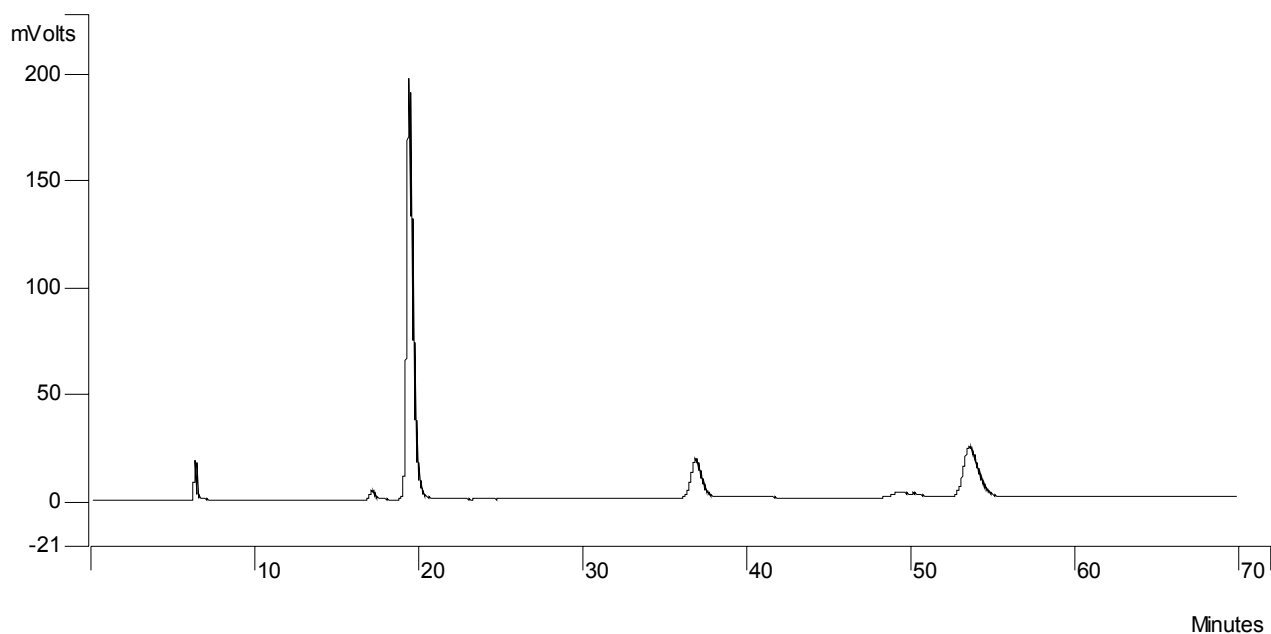
5.1.4 1,5-Pentandiol



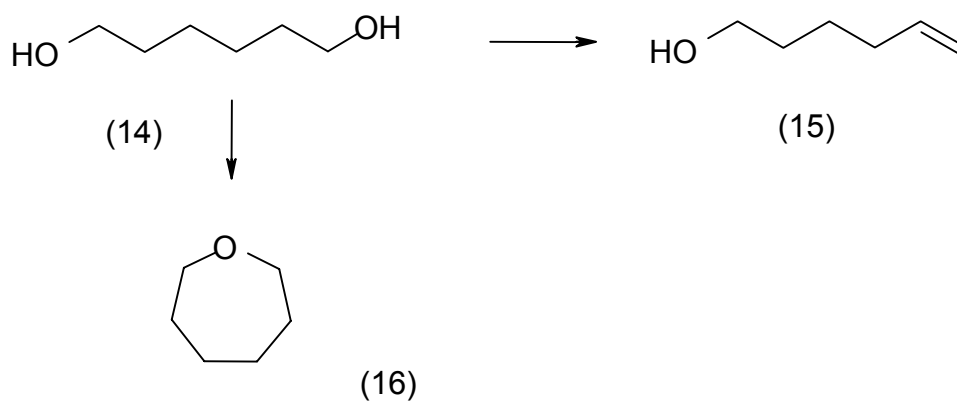
Die Stabilität einer wässrigen Lösung von 1,5-Pentandiol (5 % g g⁻¹) wurde unter Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) als homogener Katalysator im Batch-Reaktor bei einem Druck von 250 bar, einer Temperatur von 380°C und einer Verweilzeit von 15 min untersucht. In der Reaktionslösung wurden 1,5-Pentandiol, Essigsäure und Tetrahydropyran nachgewiesen.

Tab 5.5: Retentionszeiten der Verbindungen.

Verbindung	Retentionszeiten/min
Essigsäure	19,4
1,5-Pentandiol	36,8
Tetrahydropyran	53,5

*Abb. 5.4: HPLC – Chromatogramm der Reaktionslösung von 1,5-Pentandiol(5 % g g⁻¹).*

5.1.5 1,6-Hexandiol



Die Stabilität von 1,6-Hexandiol (5 g g^{-1}) wurde unter Zugabe von Essigsäure (10 g g^{-1}) als homogener Katalysator im Batch-Reaktor bei einem Druck von 250 bar, Temperaturen von 380° bis 400°C und einer Verweilzeit von 15 min untersucht. In der Reaktionslösung wurden 1,6-Hexandiol, Essigsäure, sehr kleine Mengen 5-Hexen-1-ol und Oxepan nachgewiesen.

Tab 5.6: Retentionszeiten der Verbindungen.

Verbindung	Retentionszeiten/min
Essigsäure	19,4
1,6-Hexandiol	54,3
5-Hexen-1-ol	76,0
Oxepan	80,6

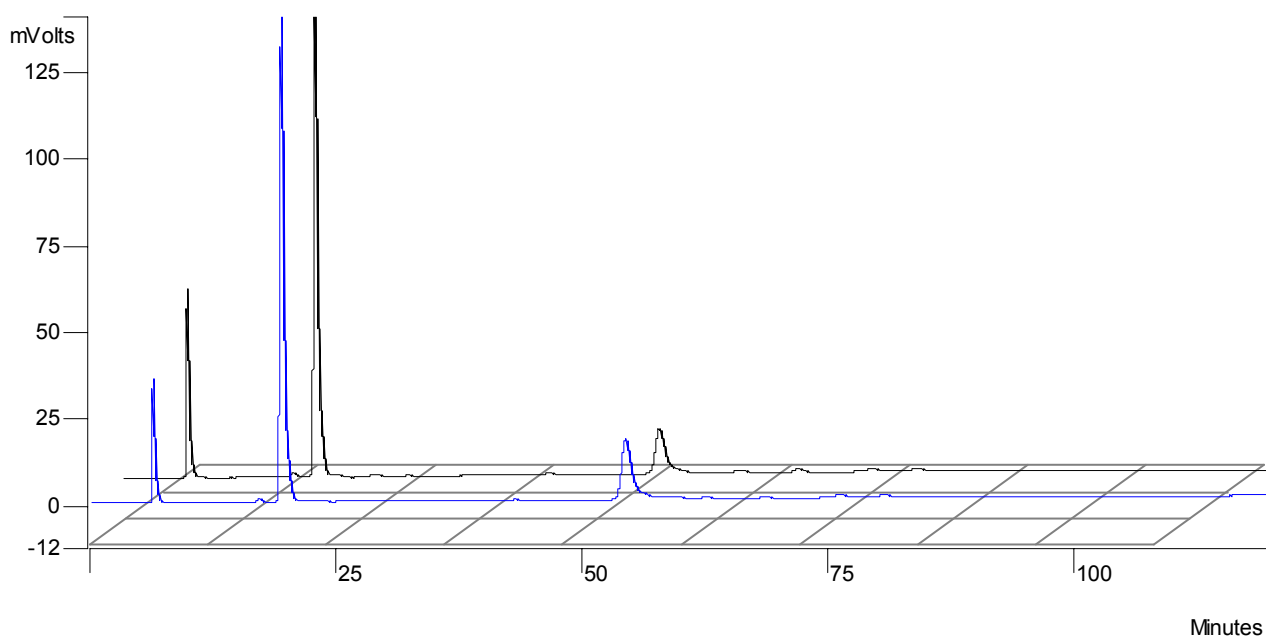
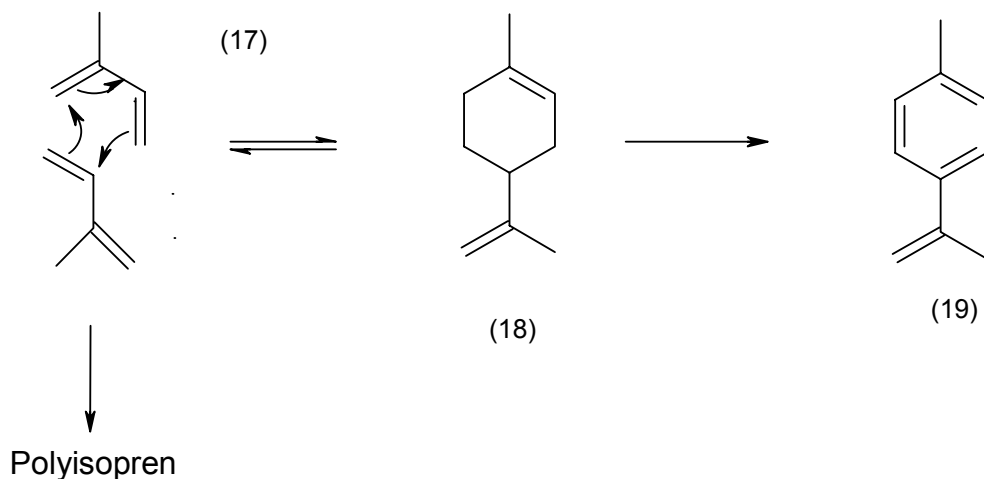


Abb. 5.5: HPLC – Chromatogramme der Reaktionslösungen von 1,6-Hexandiol (5 g g^{-1}) bei 380°C (schwarz), 400°C (blau).

5.1.6 2- Methyl-1,3-butadien (Isopren)



Die Reaktivität von 2-Methyl-1,3-butadien (8 \% g g^{-1}) bei nah- und überkritischen Bedingungen wurde im Batch-Reaktor untersucht. Die eingestellten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.6 dargestellt. Bei allen Versuchen kam es beim Entspannen auf Umgebungsdruck zu einer Phasenseparation (große wässrige Phase, wenig organische Phase mit einem Verhältnis von ca. 20 zu 1).

Tab 5.7: Aufstellung der durchgeführten Versuche.

Druck/ bar	Temperatur/ °C	Verweilzeit/ min
250	370	15
250	370	60
250	330	60
250	410	60
350	370	60

Bei der Analyse via GC – MS des Produktgemischs konnten keine Hydratisierungsprodukte gefunden werden, es ließen sich allerdings *Diels-Alder*-Produkte ($r_t = 2.8 \text{ min}$) nachweisen. Neben den Cyclohexenderivaten (Dimere des Isopren), wie z.B. Limonen, ließen sich noch durch Dehydrierung der Isoprenderivate entstandene aromatische Folgeprodukte ($r_t = 3.15 \text{ min}$) nachweisen.

Eine Auftrennung der einzelnen Produkte konnte nicht erreicht werden. Das Edukt Isopren war nur bei 410 °C und 250 bar in den untersuchten Reaktionslösungen nachzuweisen, so dass allen anderen Versuchen von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden kann. Das Auftreten von Isopren ($t_r = 2.52$ min) bei höheren Temperaturen lässt auf eine Konkurrenzreaktion zwischen dem Zerfall des Terpenkohlenwasserstoffs in Isopren (Retro - Diels – Alder – Reaktion) und seiner Dehydrierung zu einem aromatischen Folgeprodukt schließen. Im Weiteren konnten Spuren von Polyisopren gefunden werden, das durch die Polymerisation von Isopren entstanden ist.

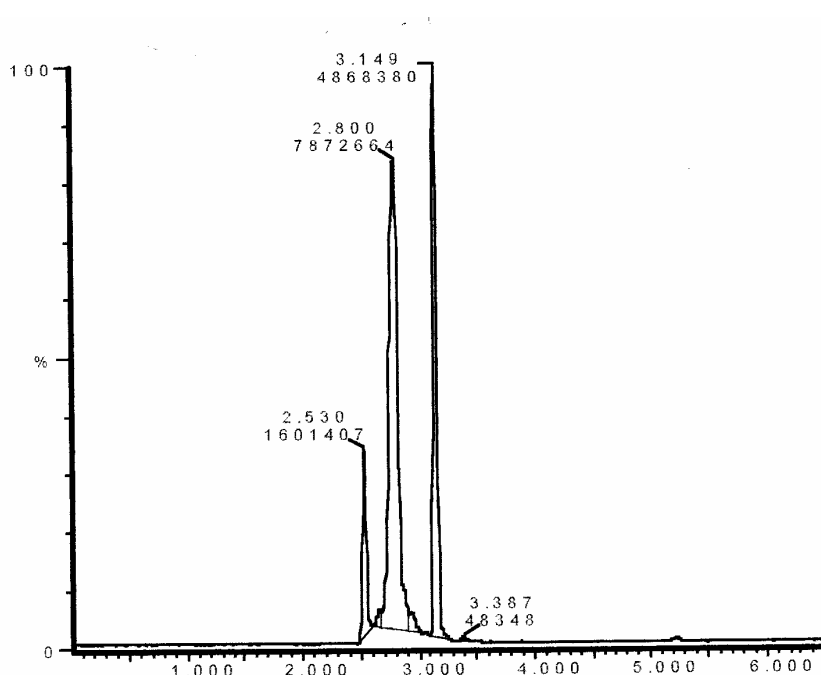
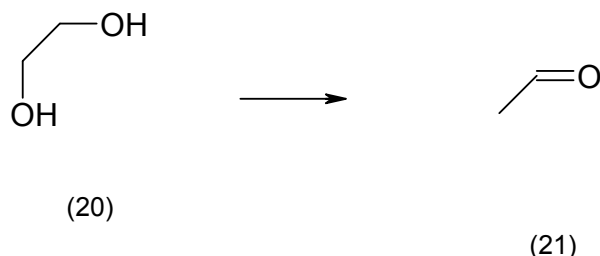


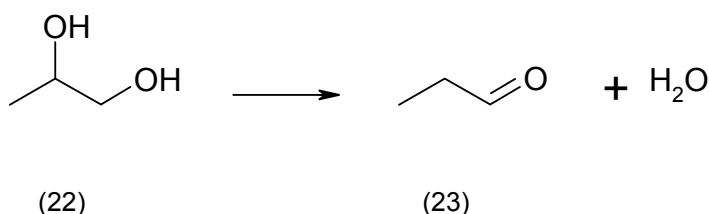
Abb. 5.6: GC – Chromatogramme der Reaktionslösungen von Isopren I (1 g g^{-1}) bei 370 °C und 350 bar im Batch -Reaktor.

5.1.7. Ethanal/ 1,2 - Ethandiol



Die Stabilität von Ethanal und Ethandiol (5 \% g g^{-1}) wurde unter nah- und überkritischen Bedingungen im Batchreaktor untersucht. Bei einer konstanten Verweilzeit von 1h und einem Reaktionsdruck von 250 bar wurden mit Ethanal Untersuchungen bei 350, 380 und 410°C durchgeführt. Bei allen Versuchen konnte nur Ethanal ($r_t = 2,6 \text{ min}$) nachgewiesen werden. In den Proben wurde kein 1,2 – Ethandiol gefunden. Die Analyse der Reaktionslösungen erfolgte via GC-MS. Die Stabilität von 1,2 – Ethandiol wurde bei 300, 370, 390, 400 und 410 °C untersucht. Bei allen Versuchen konnten 1,2 – Ethandiol ($r_t = 5,5 \text{ min}$) und Ethanal ($r_t = 2,6 \text{ min}$) nachgewiesen werden.

5.1.8 Propanal/ 1,2 - Propandiol

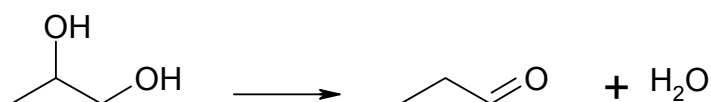


Die Stabilität von Propanal und Propandiol (5 \% g g^{-1}) wurde unter nah- und überkritischen Bedingungen im Batchreaktor untersucht. Bei einer konstanten Verweilzeit von 1 h und einem Reaktionsdruck von 250 bar wurden mit Propanal Untersuchungen bei 350 und 380 °C durchgeführt. Bei allen Versuchen konnte nur Propanal ($r_t = 2,547 \text{ min}$) nachgewiesen werden. In den Proben wurde kein 1,2 – Propandiol gefunden. Die Analyse der Reaktionslösungen erfolgte via GC-MS. Die

Stabilität von 1,2 – Propandiol wurde bei 350 und 380 °C untersucht. Bei allen Versuchen konnten 1,2 – Propandiol (rt = 5,414 min) und Propanal (rt = 28,4 min) nachgewiesen werden.

5.2 Dehydratisierung von 1,2-Propandiol

Als Modellschubstanz für die Dehydratisierung und die Pinakolumlagerung von 1,2-Diolen in nah- und überkritischem Wasser wurde 1,2-Propandiol ausgewählt. Der Verlauf der Dehydratisierung von 1,2-Propandiol mit anschließender Pinacolumlagerung zu Propanal kann formal durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden:



Die Reaktion wurde unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

- Verweilzeitvariation 20 bis 280 Sekunden
- Temperaturvariation zwischen 300 und 400 °C
- Druckvariation zwischen 23 und 35 MPa.

Die meisten Versuche wurden mit einem Massenanteil von 5 % (g g⁻¹) 1,2-Propandiol in der Stammlösung durchgeführt. Die Probenanalyse erfolgte via HPLC. In den Proben wurden neben unumgesetzten 1,2-Propandiol hauptsächlich Propanal gefunden. Des Weiteren konnten geringe Mengen Ameisensäure (w < 0,1 %), Allylalkohol (w < 0,1 %), Aceton (w < 0,1 %), Isopropanol (w < 0,1 %) und Acetaldehyd (bis 0,25 %) nachgewiesen werden.

5.2.1 Temperatureinfluss

Bei allen eingestellten Drücken zeigte sich bei einer Temperaturerhöhung von 300 auf 380 °C eine Erhöhung des Umsatzes von 1,2-Propandiol bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen. Bei einem Druck von 23 MPa fiel die Umsatzsteigerung zwischen 300 und 330 °C gering aus. Bei einer Temperaturerhöhung auf 380 °C war eine deutliche Umsatzsteigerung festzustellen; so erhöhte sich der bei einer Temperatur von 330 °C und einer Verweilzeit von 75 Sekunden gemessene Umsatz bei einer Temperaturerhöhung auf 380 °C von 5,6 % auf 25,7 %. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 °C führte zu einem Rückgang des Umsatzes. Diese Tendenz ließ sich, wie das den folgenden Abbildungen zu entnehmen ist, bei allen weiteren Reaktionsdrücken beobachten. Hierbei ist allerdings zu bemerken, dass der Umsatzabfall zwischen 380 °C und 400 °C mit steigendem Reaktionsdruck geringer wird.

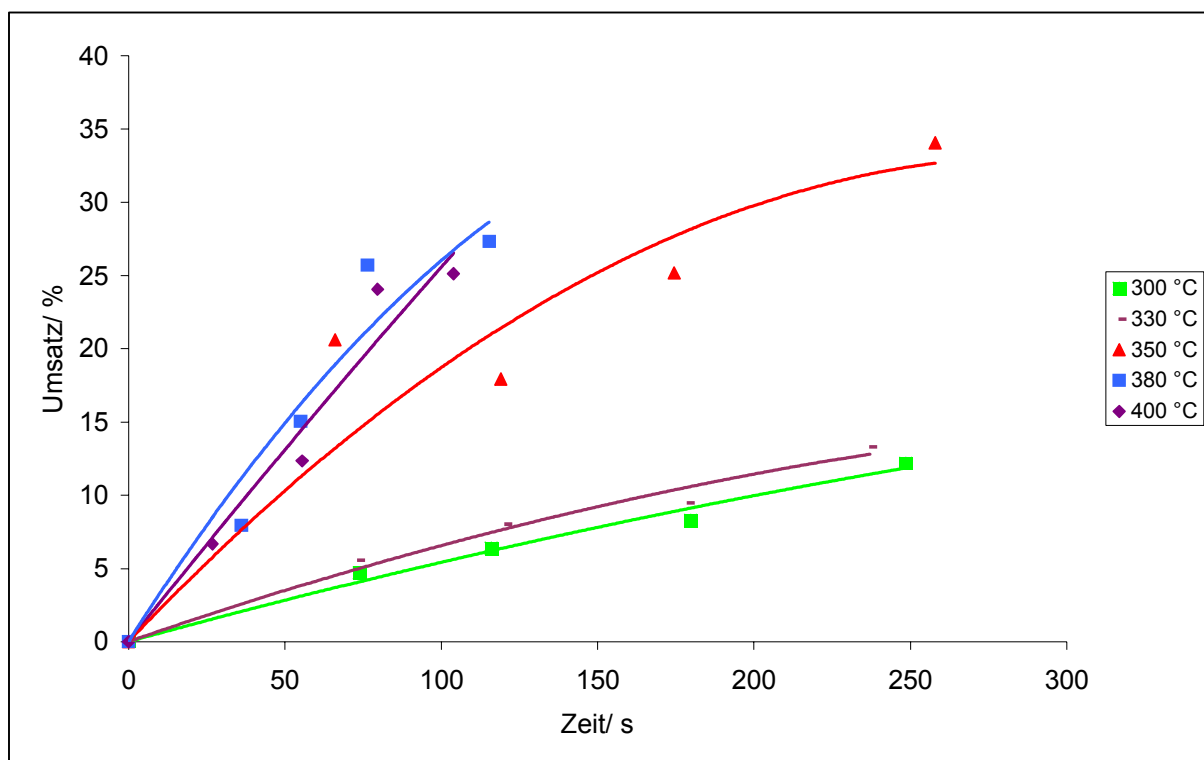


Abb. 5.7 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 23 MPa.

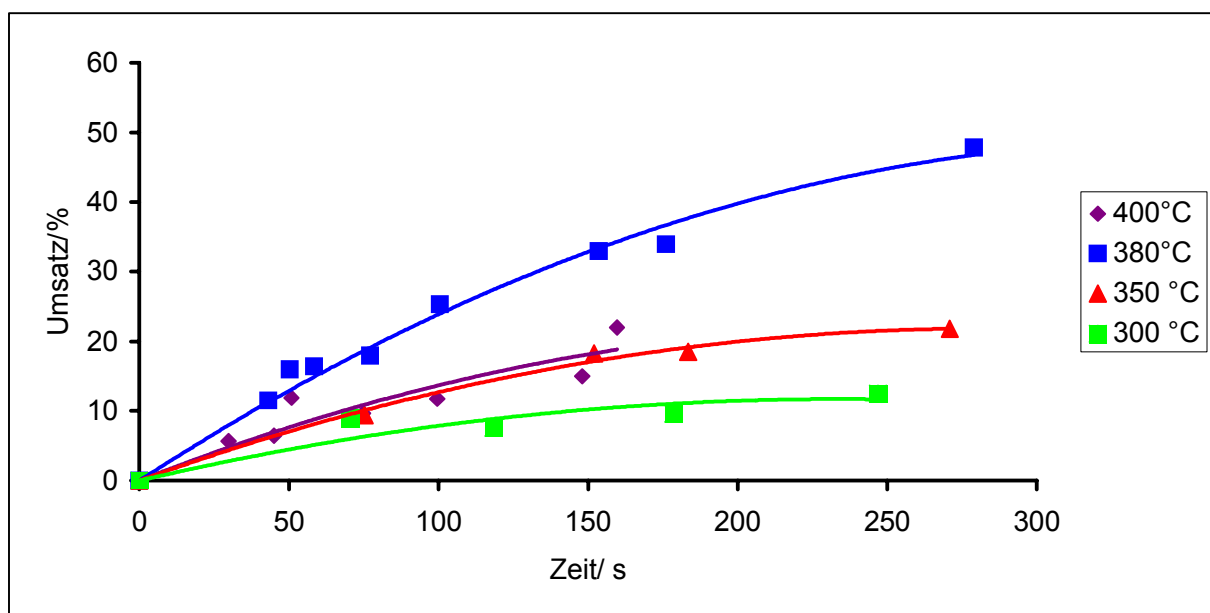


Abb. 5.8 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 25 MPa.

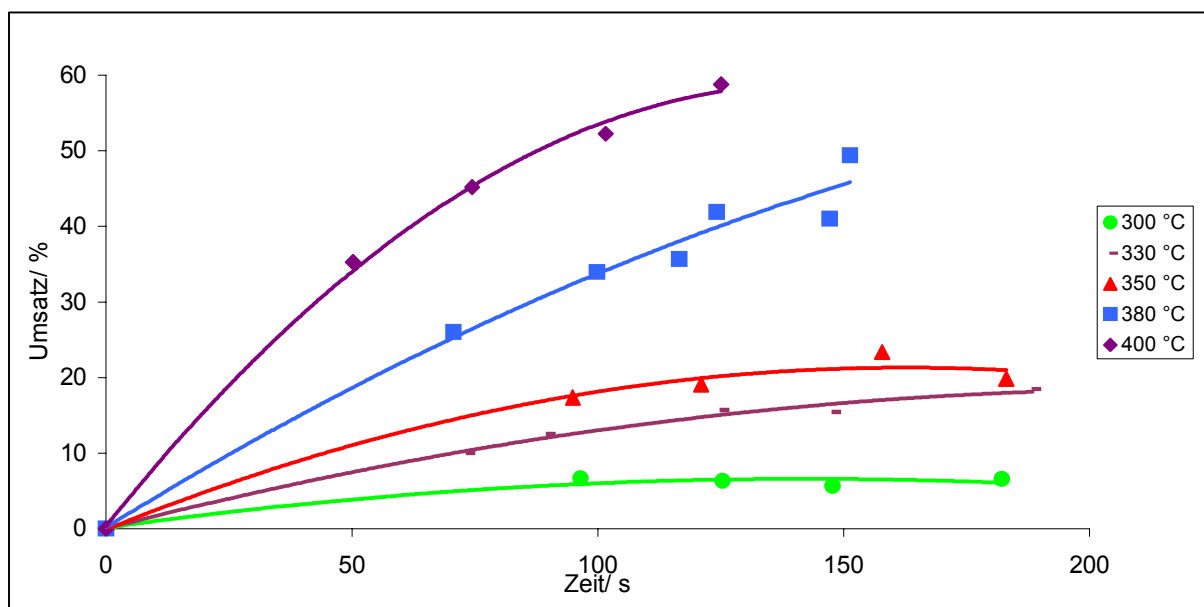


Abb. 5.9 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 30 MPa.

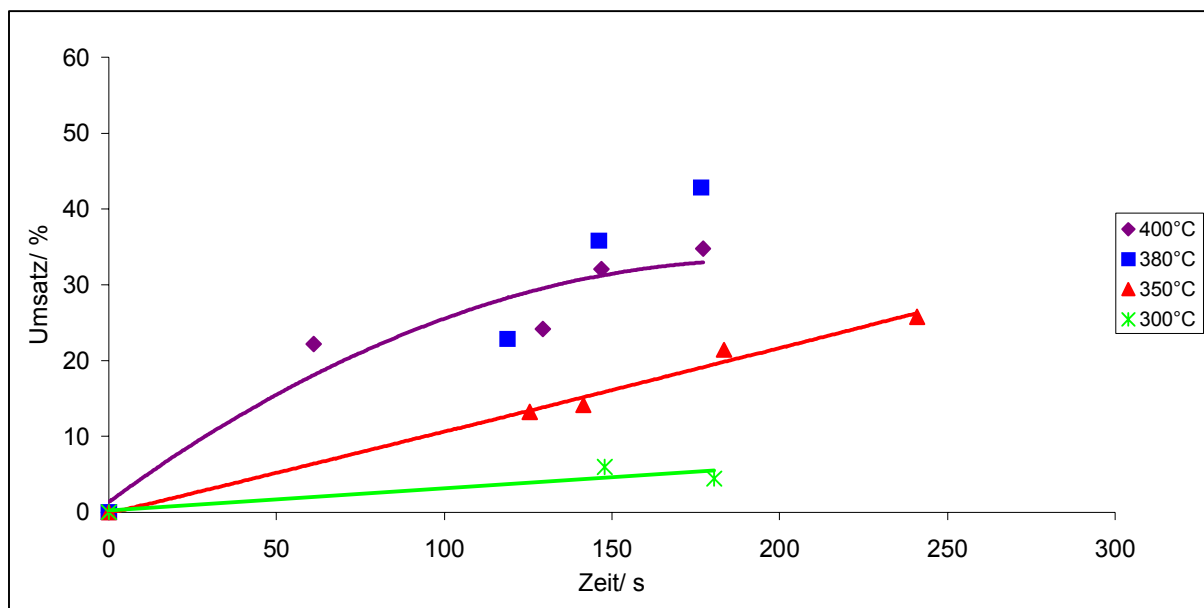


Abb. 5.10 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 35 MPa.

Im Folgenden ist der Umsatz als Funktion der Temperatur bei konstanter mittlerer Verweilzeit von 75 Sekunden im Druckbereich zwischen 23 und 30 MPa dargestellt. Bei allen Drücken ist jeweils ein Umsatzmaximum bei 380 °C zu erkennen. Eine weitere Temperaturerhöhung hatte ein Absinken der Umsätze zur Folge.

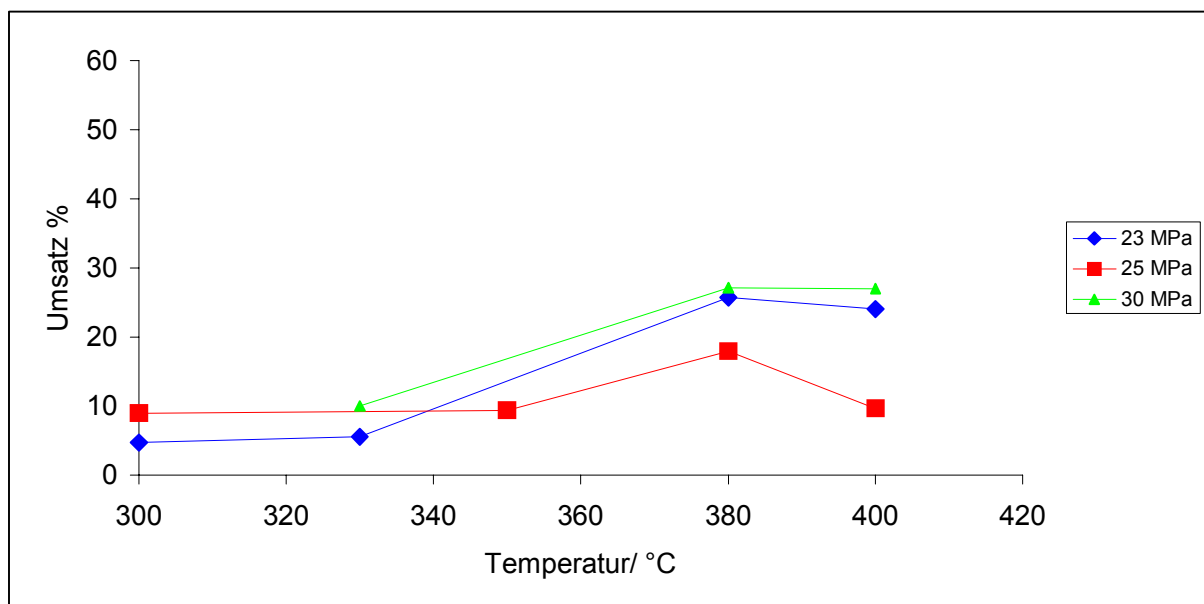


Abb. 5.11: Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 75 s im Druckbereich von 23 bis 30 MPa.

Bei einem Druck von 25 MPa nahm die Selektivität bezüglich des Produktes Propanal mit steigender Temperatur und steigender Verweilzeit zu. Die maximale Selektivität wurde bei einer Temperatur von 400 °C erreicht. Dieser Trend konnte bei allen untersuchten Drücken bestätigt werden. Bei konstantem Druck von 25 MPa und steigender Reaktionstemperatur von 350°C auf 380°C zeigte sich beim Vergleich der Konzentrationsverläufe von 1,2-Propandiol und Propanal, dass mit steigender Temperatur eine schnellere Produktbildung einherging. Bedingt durch einen geringeren Eduktumsatz, nahm die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 400 °C wieder ab.

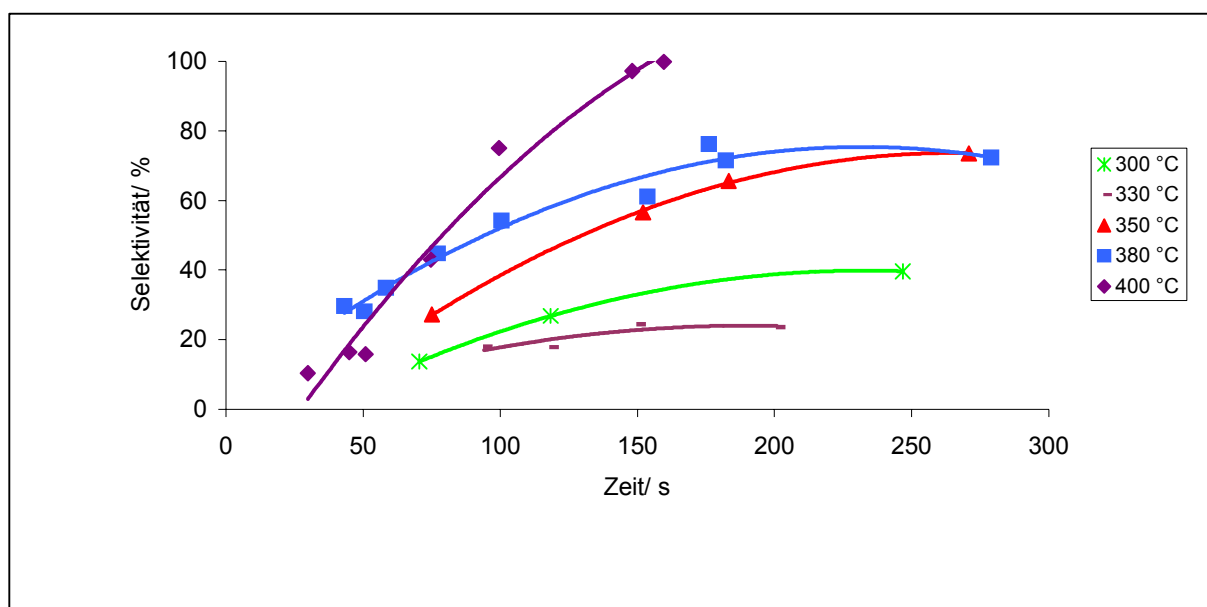


Abb. 5.12 : Selektivität von Propanal als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 25 MPa.

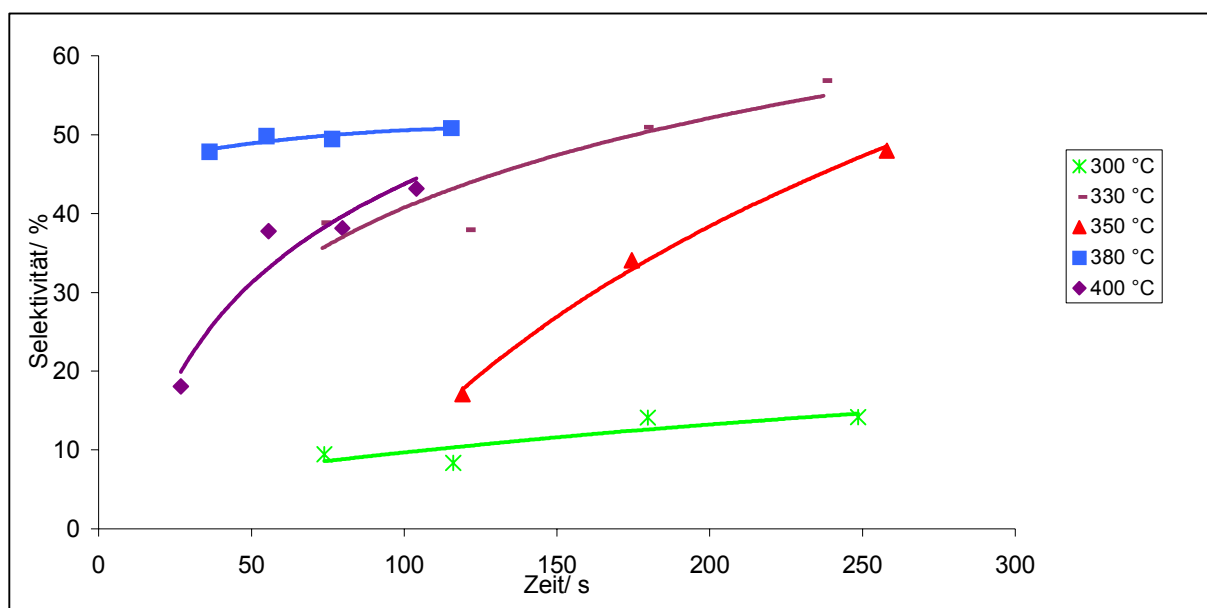


Abb. 5.13 : Selektivität von Propanal als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 23 MPa.

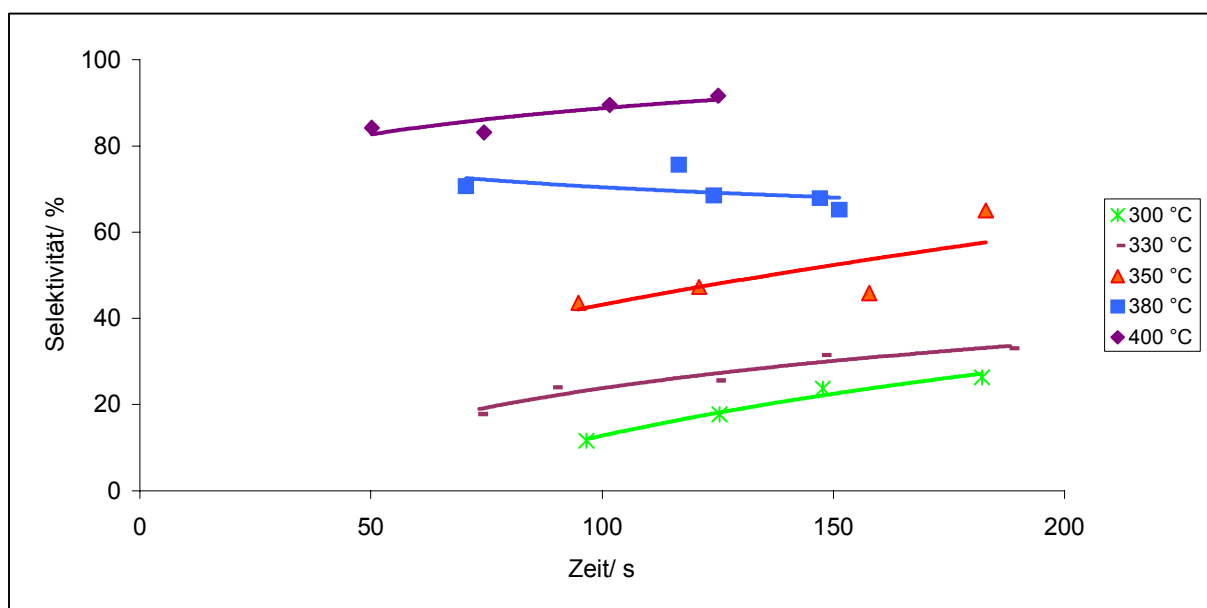


Abb. 5.14: Selektivität von Propanal als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 30 MPa.

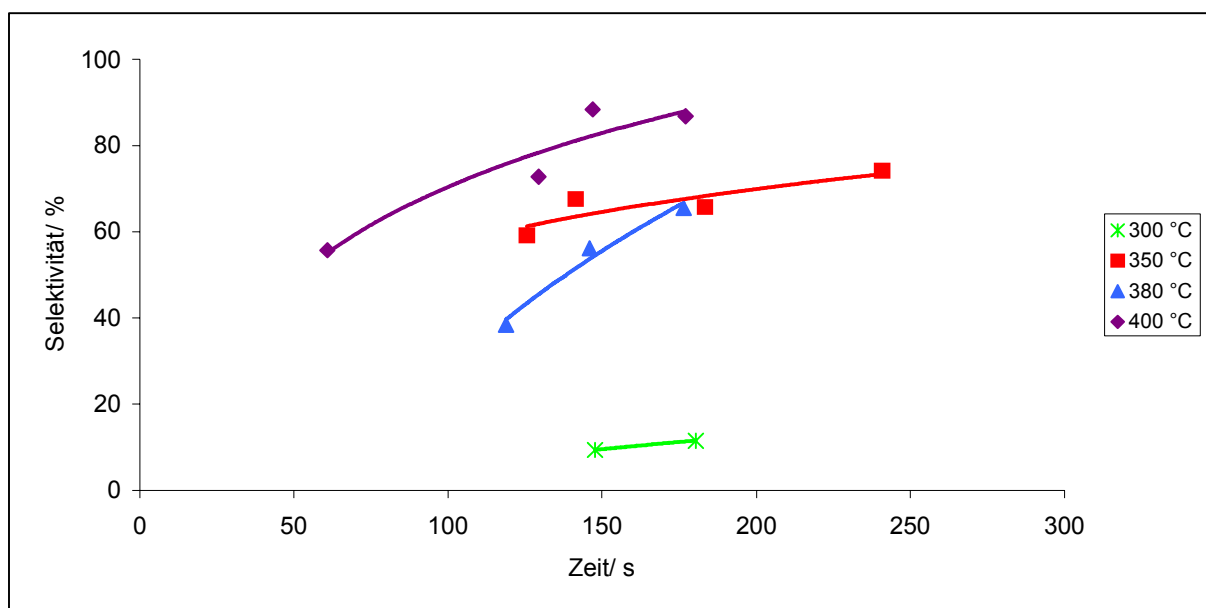


Abb. 5.15 : Selektivität von Propenal als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 35 MPa.

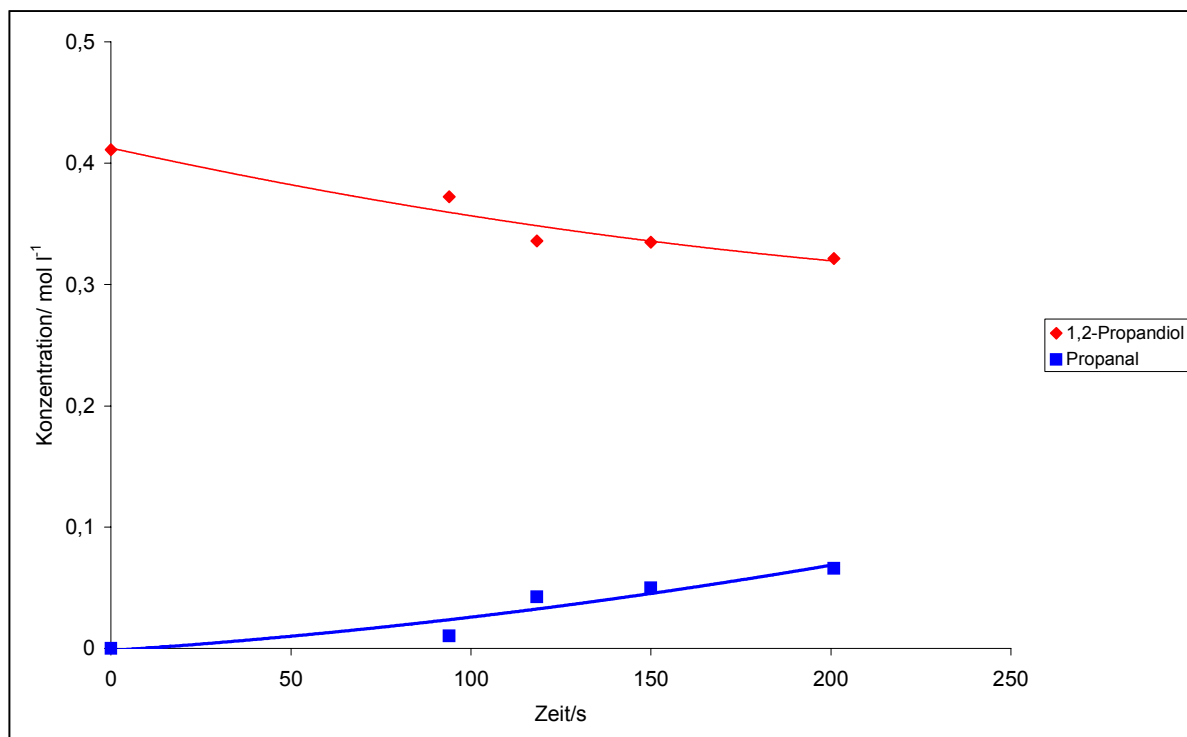


Abb. 5.16: Konzentrationsverläufe der Dehydratisierung von 1,2-Propandiol bei 25 MPa und 350 °C.

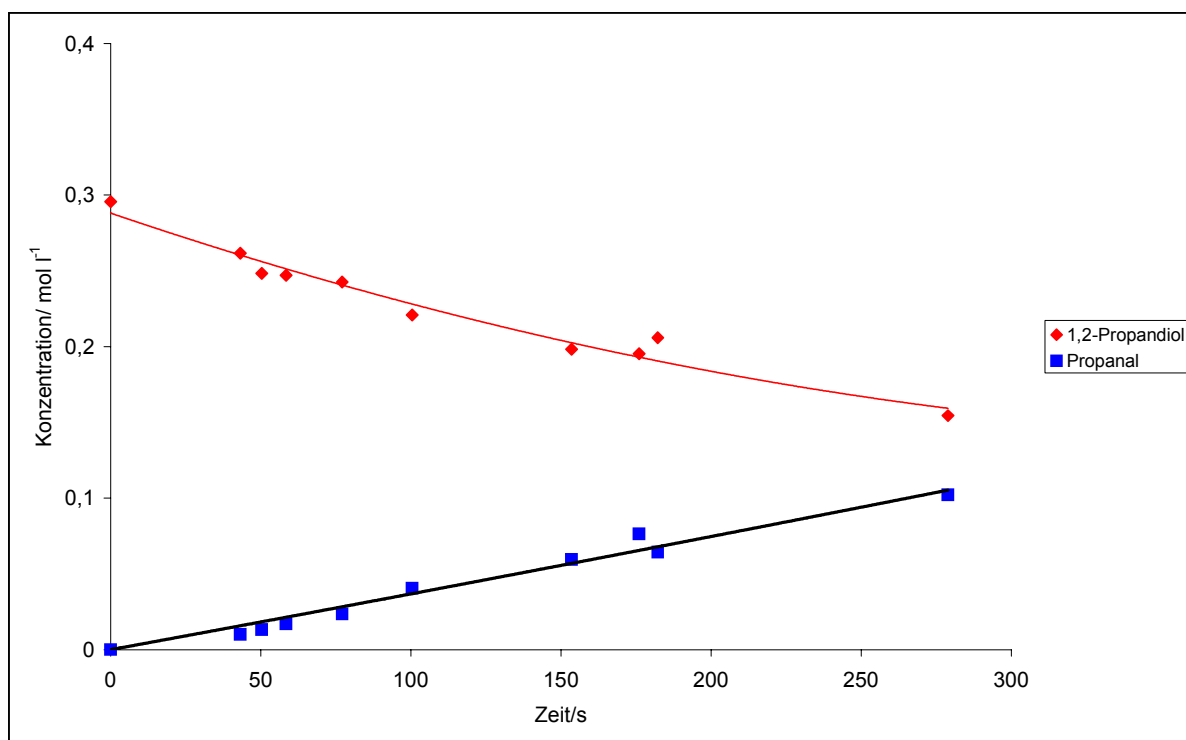


Abb. 5.17 : Konzentrationsverläufe der Dehydratisierung von 1,2-Propandiol bei 25 MPa und 380 °C.

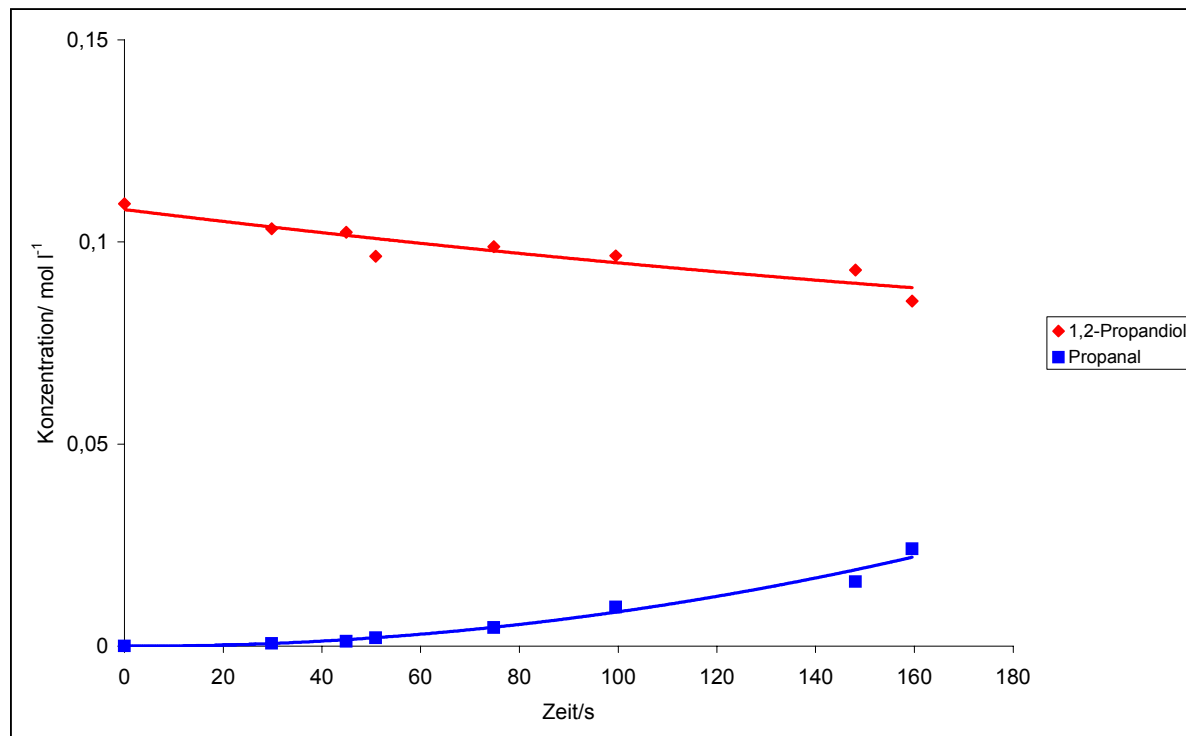


Abb. 5.18 : Konzentrationsverläufe der Dehydratisierung von 1,2-Propandiol bei 25 MPa und 400 °C .

5.2.2. Druckeinfluss

Im unterkritischen Bereich ließ sich nur eine geringe Druckabhängigkeit feststellen, so verliefen die Umsatzkurven bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C bei allen gemessenen Drücken ähnlich und erreichten bei einer Verweilzeit von ca. 250 s einen Umsatz von ca. 13 %. Bei einer Temperatur von 330 °C erhöhten sich vergleichsweise die Umsatzwerte etwas. Die Umsatzkurven bei 25 und 30 MPa lagen gegenüber der Umsatzkurve bei 23 MPa deutlich höher. Bei 25 MPa und einer Verweilzeit von ca. 200 s wurde ein Umsatzmaximum von 23 % erreicht.

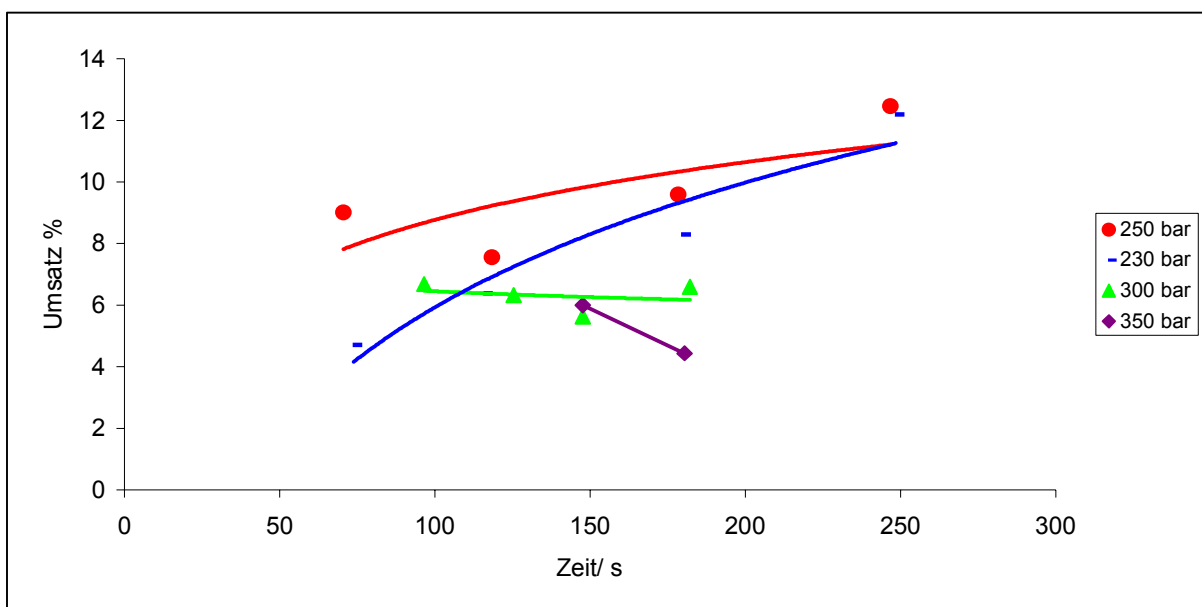


Abb. 5.19 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei 300 °C.

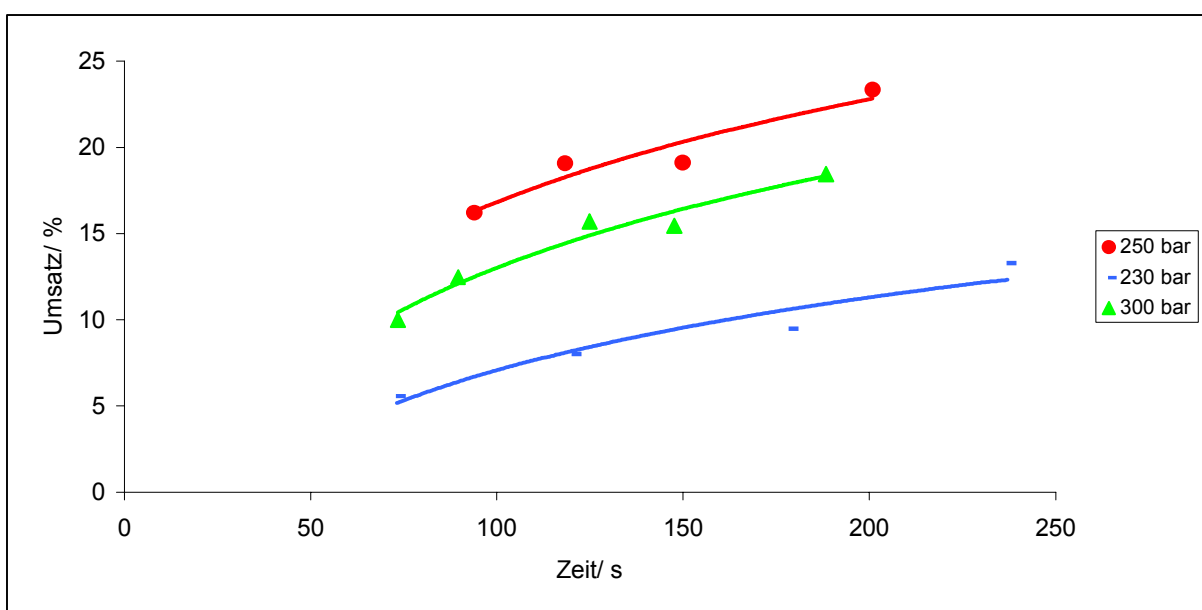


Abb. 5.20 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei 330 °C.

Die Verläufe der Umsatzkurven bei einer Temperatur von 350 °C und verschiedenen Reaktionsdrücken waren ähnlich. Es ließen sich keine großen Unterschiede feststellen.

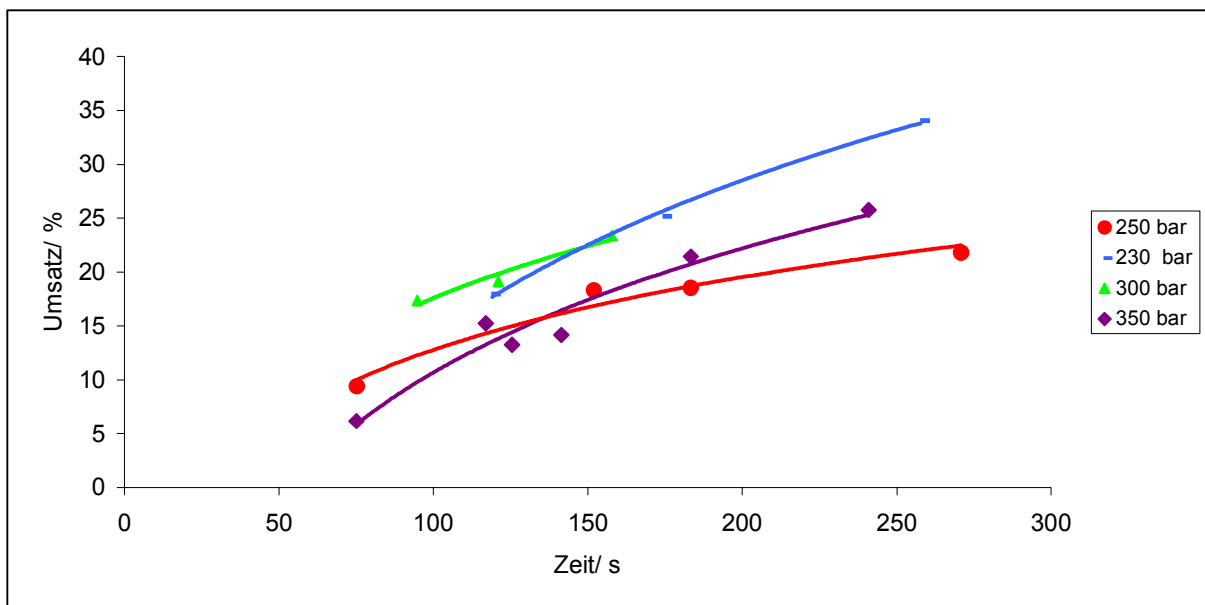


Abb. 5.21 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei 350 °C.

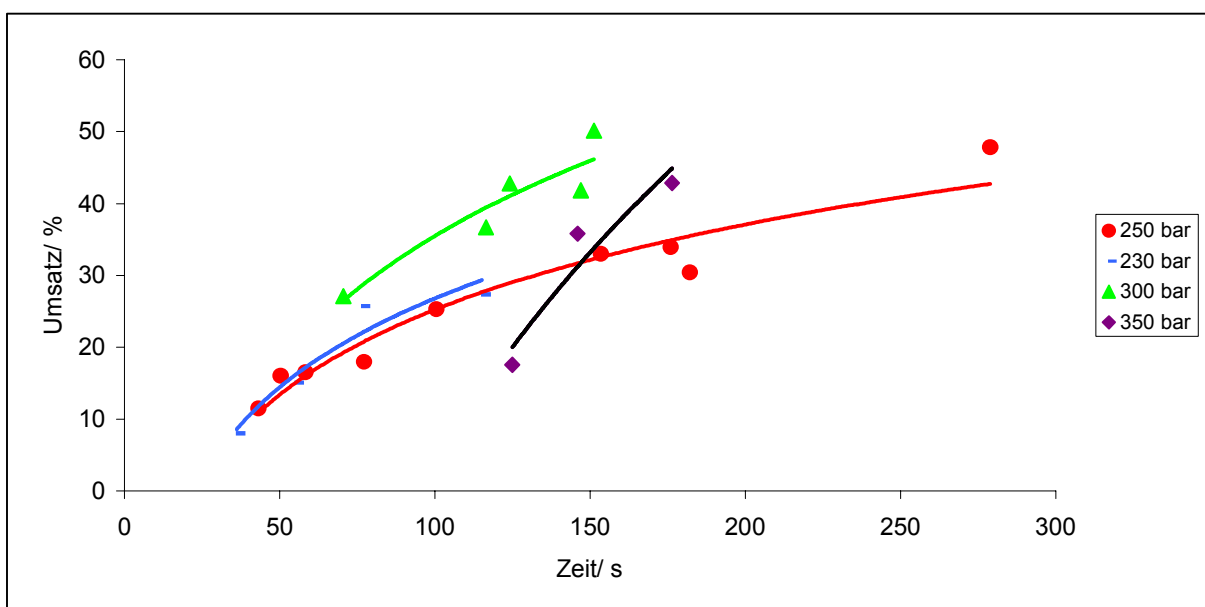


Abb. 5.22 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C.

Bei 380 °C stiegen die Umsätze bei allen eingestellten Drücken stark an; das Maximum wurde mit 50 % bei 300 bar und einer mittleren Verweilzeit von 150 s erreicht.

Beim Übergang zu einer Reaktionstemperatur von 400 °C gingen die Umsätze insgesamt etwas zurück. Die Umsatzkurven der Drücke 30 MPa und 35 MPa lagen höher als die Umsatzkurven der Drücke 23 MPa und 25 MPa.

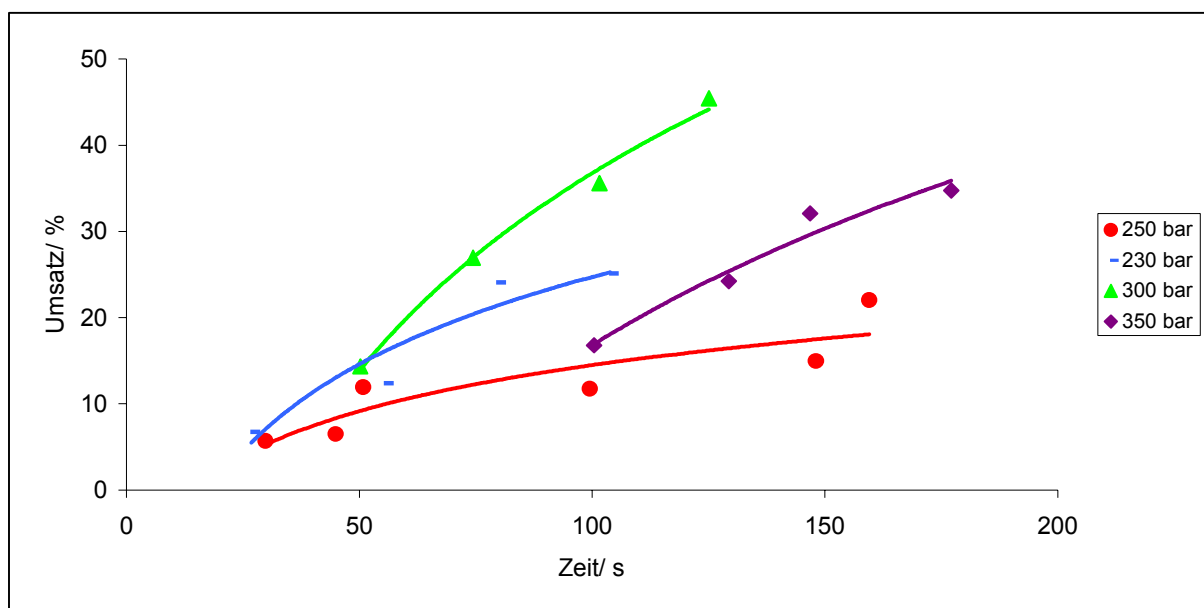


Abb. 5.23 : Umsatz von 1,2-Propandiol als Funktion der Verweilzeit bei 400 °C.

5.2.3. Säureeinfluss

Wie in Abschnitt 3.6.1 dargestellt, verlaufen sowohl die Dehydratisierung von 1,2-Propandiol, als auch die anschließende Pinacolumlagerung zum Propanal unter Säurekatalyse. Um den Einfluss der Hydroniumionenkonzentration zu bestimmen wurden Untersuchungen unter Zugabe einer schwach dissoziierten Brönsted – Säure (Essigsäure) durchgeführt und mit den Ergebnissen der Messungen ohne Säurezugabe verglichen. Die Reaktionsbedingungen waren:

- 1,2-Propandiolgehalt von 5 % (g g^{-1})
- Verweilzeitvariation 50 bis 180 Sekunden

- Temperaturvariation zwischen 300 und 400 °C
- Konstanter Druck von 25 MPa
- Säurezugabe (wässrige Essigsäurelösung mit einem Gehalt von 10 % (g g⁻¹)).

In den folgenden beiden Diagrammen werden die Umsatzverläufe mit und ohne Essigsäurezugabe verglichen. Bei allen Temperaturen konnte bei den säurekatalysierten Messungen ein eindeutiger Anstieg des Umsatzes beobachtet werden, so stieg der Umsatz bei einer Reaktionstemperatur von 380 °C und einer mittleren Verweilzeit von 75 s von 18 % (ohne Säurezugabe) auf 82 % (mit Säurezugabe) an, was einem Anstieg von (relativ) 455 % entsprach. Bei 400 °C sank der Umsatz, trotz Säurezugabe, im Vergleich zu den Umsätzen bei 380 °C etwas ab. Hier bestätigte sich wieder, die schon bei den säurefreien Messungen festgestellte Tendenz, wobei die Umsatzdifferenz allerdings kleiner geworden ist.

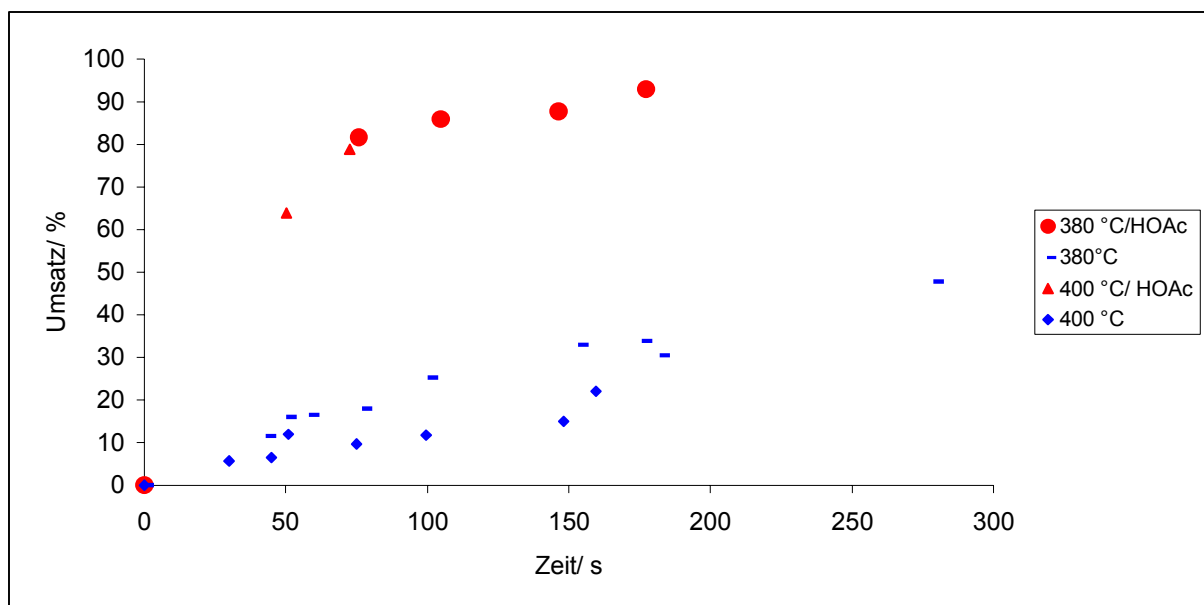


Abb. 5.24 : Umsatzverlauf der Dehydratisierung von 1,2-Propandiol und anschließender Pinacolumlagerung mit und ohne Säurezugabe (Essigsäure) bei einem Reaktionsdruck von 25 MPa und Temperaturen von 380 und 400 °C.

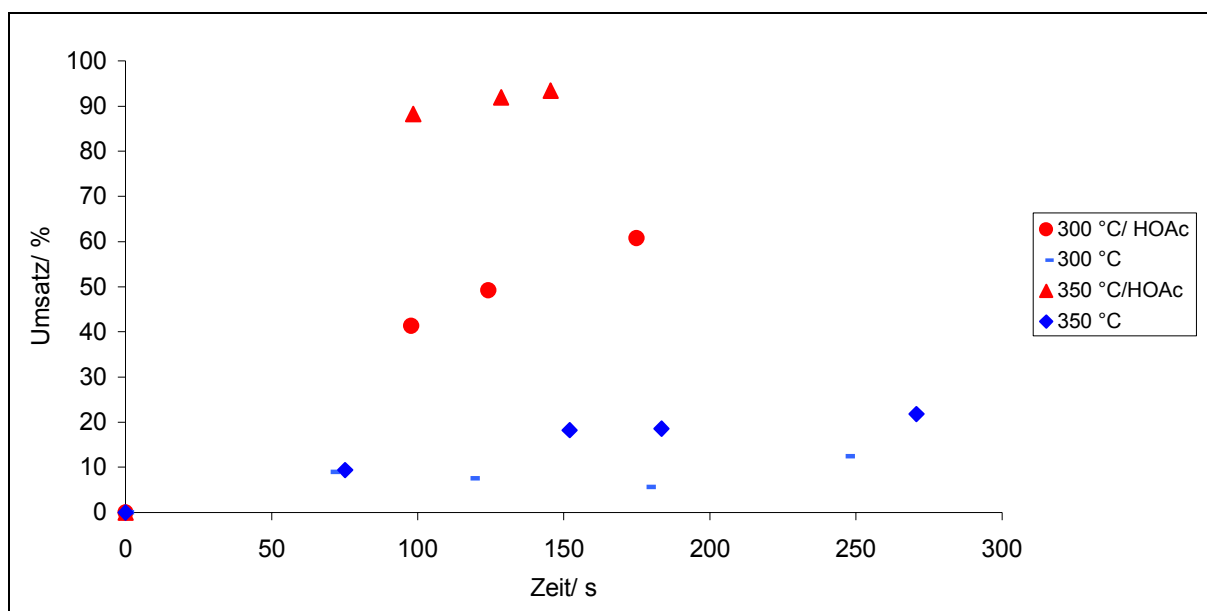


Abb. 5.25: Umsatzverlauf der Dehydratisierung von 1,2-Propandiol und anschließender Pinacolumlagerung mit und ohne Säurezugabe (Essigsäure) bei einem Druck von 25 MPa und Temperaturen von 300 und 350 °C.

5.2.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur lässt sich durch die grafische Auftragung des Ausdruckes $\ln(c_{\text{Edukt}}/c_{0, \text{ Edukt}})$ gegen die Reaktionszeit bestimmen. Bei der Auftragung der Messergebnisse ergeben sich für die Reaktion erster Ordnung Geraden, deren Steigung den betreffenden Geschwindigkeitskonstanten entsprechen. In der Abbildung 5.26 ist die Auftragung bei einem Reaktionsdruck von 25 MPa wiedergegeben.

Die Auswertung des Diagramms ergab bis 380 °C ein proportionales Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten zur Reaktionstemperatur. Bei 380 °C wurde ein Maximum durchlaufen. Die Analyse der vergleichenden Auftragung aller aus den Messergebnissen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bestätigte den beim Vergleich der Umsatzkurven festgestellten Trend. Bei allen Drücken stiegen die Geschwindigkeitskonstanten proportional zur Reaktionstemperatur an und durchliefen bei 380 °C ein Maximum. Die Geschwindigkeitskonstanten bei überkritischen Temperaturen sind im Vergleich zu denen bei unterkritischen

Temperaturen erhöht, die sich nahezu für alle eingestellten Reaktionsdrücke auf einem Niveau befinden. Beim Vergleich der Reaktionsdrücke lässt sich keine Tendenz für die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den Reaktionsdrücken feststellen.

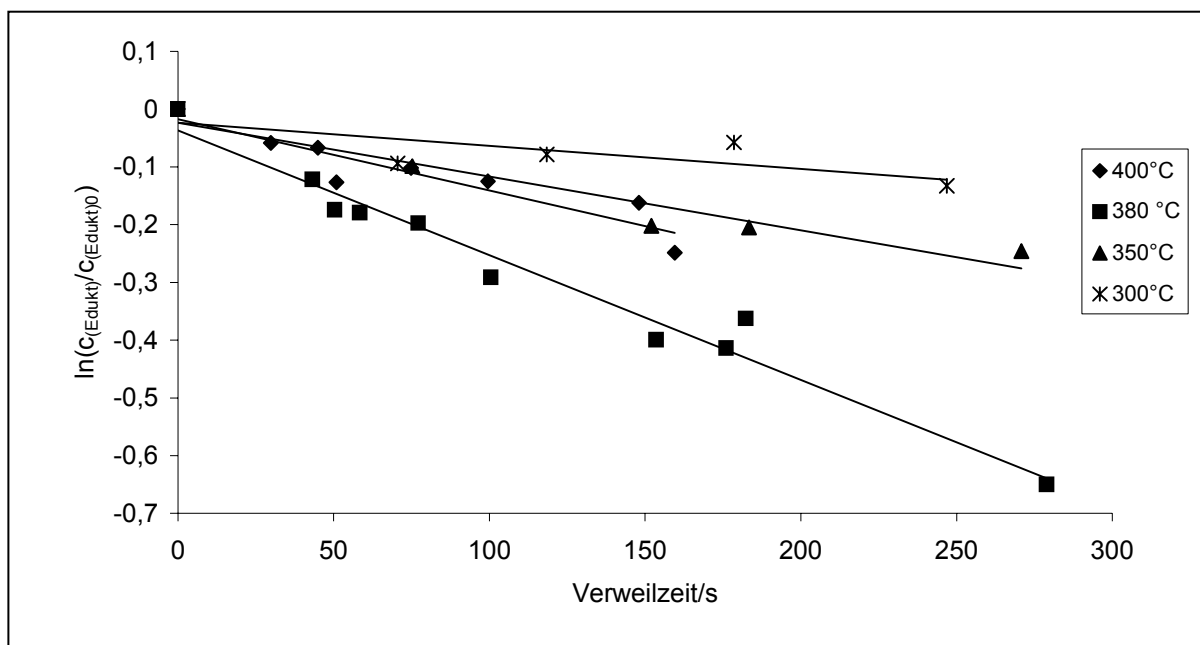


Abb. 5.26 : Auftragung $\ln(c(\text{Edukt})/c(\text{Edukt})_0)$ gegen die Verweilzeit zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bei 25 MPa.

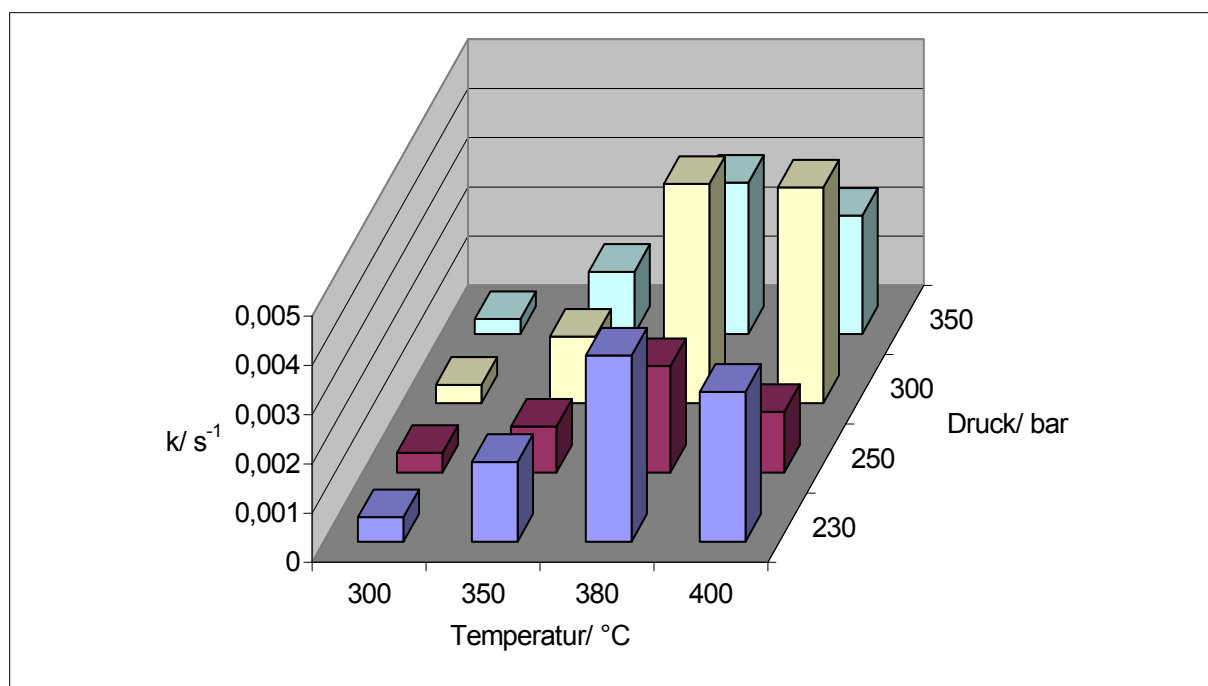


Abb. 5.27 : Vergleichende Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten.

Zur Bestimmung des Säureeinflusses auf die Geschwindigkeitskonstanten wurden Messreihen mit einem Anteil von 10 % (g g⁻¹) Essigsäure bei einem Reaktionsdruck von 25 MPa und verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass eine Säurezugabe die Reaktion begünstigt. Bei allen eingestellten Temperaturen lagen die Geschwindigkeitskonstanten mit Säurezugabe höher als die zugehörigen Konstanten ohne Säurezugabe. Die Geschwindigkeitskonstanten von 350 und 400 °C lagen etwas höher als die Geschwindigkeitskonstante bei 380 °C.

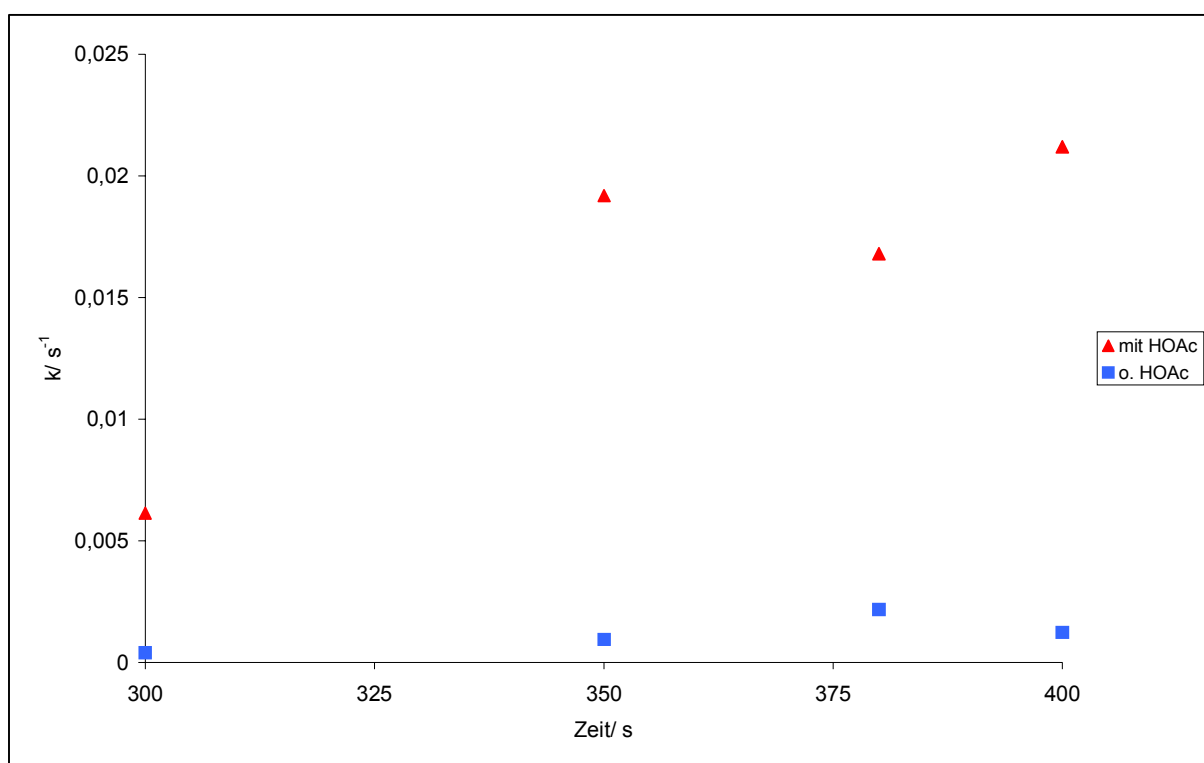


Abb. 5.28 : Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von Messreihen mit und ohne Essigsäurezugabe bei einem Reaktionsdruck von 25 MPa und einer Temperatur von 380 °C.

5.2.5 Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie E_a und der Stoßfaktor (präexponentieller Faktor) einer chemischen Reaktion lässt sich nach Arrhenius grafisch durch die Auftragung von $\ln k$ gegen die absolute reziproke Temperatur ($1/T$) bestimmen. Die Aktivierungsenergien E_a wurden im Temperaturbereich zwischen 300 und 380 °C bestimmt, da bei Temperaturen oberhalb von 380 °C bei der Arrhenius – Auftragung Abweichungen vom linearen Verhalten festzustellen waren. In Tab. 5.8 sind die ermittelten Aktivierungsenergien und die Stoßfaktoren zusammengefasst.

Tab. 5.8 : Aktivierungsenergien E_a und präexponentielle Faktoren A der Dehydratisierung von 1,2-Propanndiol und anschließende Pinacolumlagerung zum Propanal im Temperaturbereich zwischen 300 und 380 °C bei verschiedenen Reaktionsdrücken.

Druck/ MPa	E_a / kJ mol ⁻¹	Präexponentieller Faktor A
23	83	$9,5 \times 10^5$
25	64	$5,5 \times 10^5$
25 (m. Essigsäure)	43	$4,0 \times 10^4$
30	96	$1,2 \times 10^5$
35	90	$1,1 \times 10^5$

Eine einheitliche Tendenz bei den Aktivierungsenergien ist nicht festzustellen. Abgesehen von dem Wert für 25 MPa bewegten sich die ermittelten Aktivierungsenergien zwischen 83 und 96 kJ mol⁻¹. Beim Vergleich der Aktivierungsenergien der Reaktion mit und ohne Essigsäurezusatz ist zu bemerken, dass die Aktivierungsenergie durch den Zusatz um ca. die Hälfte abgenommen hat.

5.2.6. Berechnung des Aktivierungsvolumens

Wie in Abschnitt 3.4.3. beschrieben lässt sich das Aktivierungsvolumen grafisch aus der Auftragung von $\ln k$ gegen den Reaktionsdruck ermitteln. Aus der Steigung der sich bei dieser Auftragung ergebenden Geraden lässt sich das Aktivierungsvolumen

berechnen. Die sich aus der Auswertung von Abb. 5.29 ergebenden Aktivierungsvolumina sind in Tab. 5.b wiedergegeben.

Tab. 5.9: Aktivierungsvolumina im Druckbereich zwischen 23 und 35 MPa.

Temperatur/ °C	Aktivierungsvolumen/ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
300	176
350	10
380	- 43
400	- 129

Ein Vergleich der ermittelten Aktivierungsvolumina zeigt eine umgekehrte Proportionalität zur Reaktionstemperatur. Mit steigender Temperatur nahm das Aktivierungsvolumen kontinuierlich ab. Bei unterkritischen Temperaturen war das Aktivierungsvolumen positiv, sank aber mit Annäherung an die kritische Temperatur ab, um bei überkritischen Temperaturen, hier bei 380 °C und 400 °C, negative Werte anzunehmen. Alle Messdaten zur Dehydratisierung von 1,2-Propandiol und anschließender Umlagerung zu Propanal finden sich im Anhang.

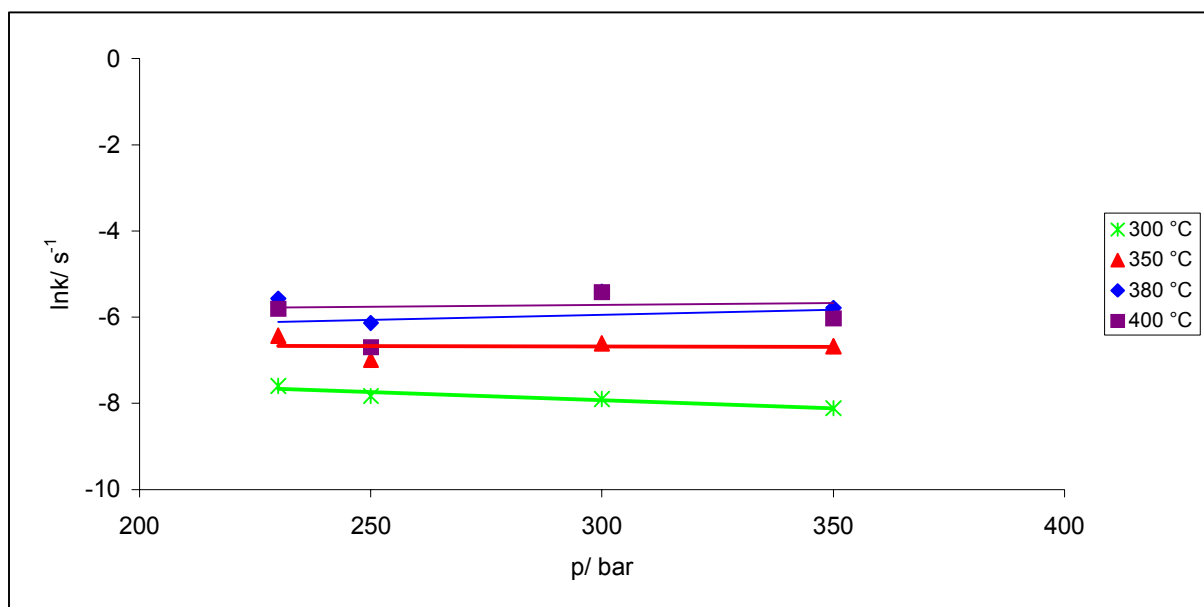
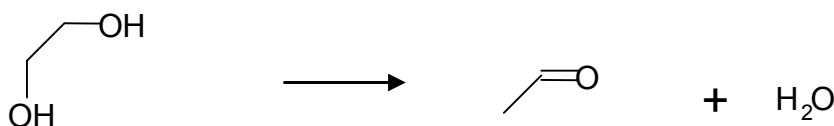


Abb. 5.29 : Auftragung von $\ln k$ gegen den Druck bei verschiedenen Temperaturen zur grafischen Bestimmung des Aktivierungsvolumens

5.3 Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol

Neben der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verbindung 1,2 – Propandiol wurde 1,2 – Ethandiol als Modellsubstanz für die Dehydratisierung und Pinacolumlagerung in nah- und überkritischem Wasser untersucht. Wie die in 5.1 beschriebenen Vorversuche zeigten, konnte auf die Untersuchung von wässrigen 1,2 – Ethandiollösungen ohne Säurezusatz verzichtet werden, da sich hier in Versuchen im Batchreaktor keine messbaren Umsätze zeigten. Die Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol mit anschließender Umlagerung kann mit folgender Bruttoreaktionsgleichung wiedergegeben werden:



Die Reaktion wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen untersucht:

- Verweilzeitvariation zwischen 20 und 280 Sekunden
- Temperaturvariation zwischen 300 und 400 °C
- Druckvariation zwischen 250 und 350 bar
- Säurezugabe (Essigsäure mit einem Massenanteil von 10 % (g g⁻¹) und 0,004 M Schwefelsäure)

Die meisten Versuche wurden mit einer 5 % - igen (g g⁻¹) Stammlösung 1,2-Ethandiol durchgeführt. Die Analyse der Proben erfolgte via HPLC. Es konnten neben Ethanal und 1,2 –Ethandiol keine weiteren Produkte nachgewiesen werden. Eine Analyse der gasförmigen Produkte, war bedingt durch die geringen Gasflüsse nicht möglich.

5.3.1 Temperatureinfluss

Bei allen untersuchten Reaktionsdrücken konnten bei Temperatursteigerung von 300 auf 380 °C Umsatzsteigerungen festgestellt werden. Bei einer Temperaturerhöhung von 380 auf 400 °C blieben die Umsätze bei 25 MPa nahezu konstant, während die Umsätze bei 30 MPa und 35 MPa zurückgingen.

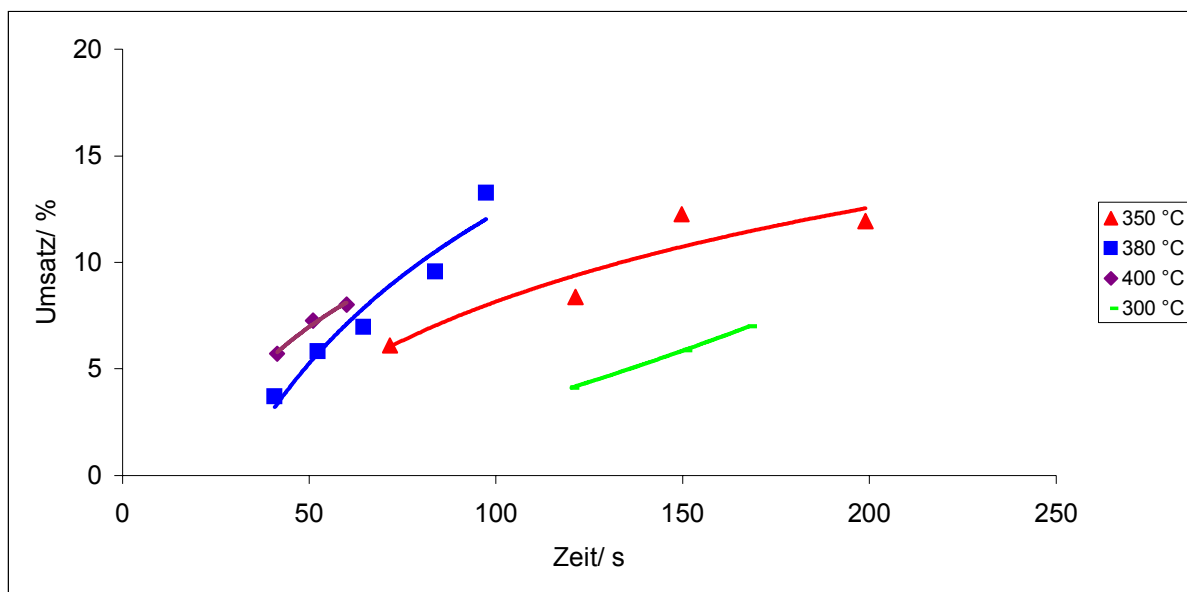


Abb. 5.30: Umsatz von 1,2 – Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 25 MPa

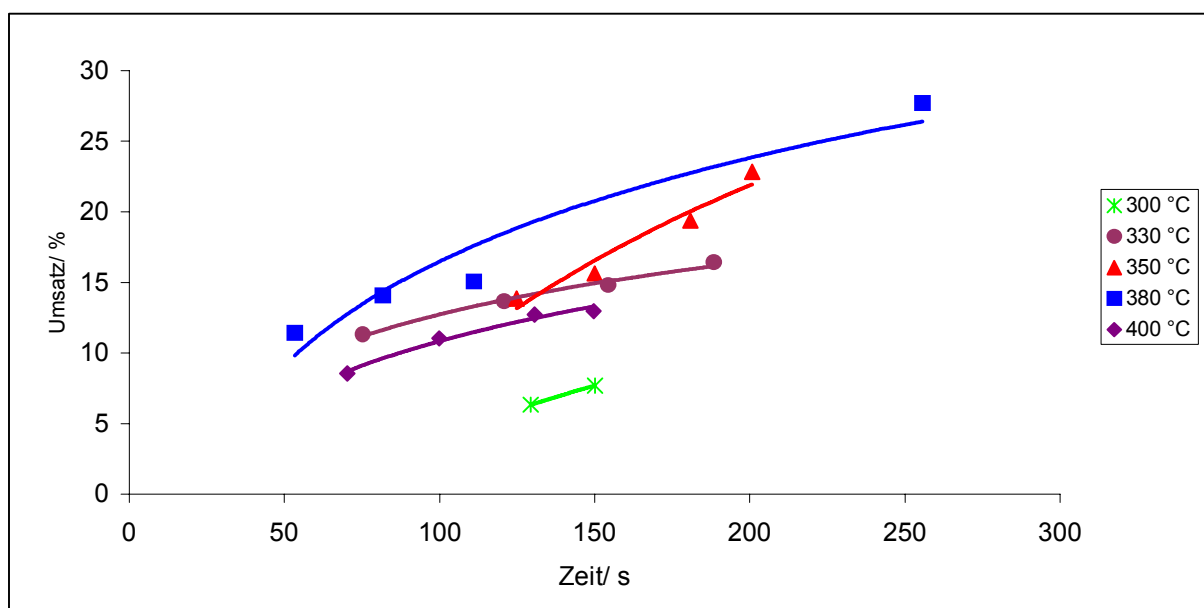


Abb. 5.31: Umsatz von 1,2 – Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 30 MPa.

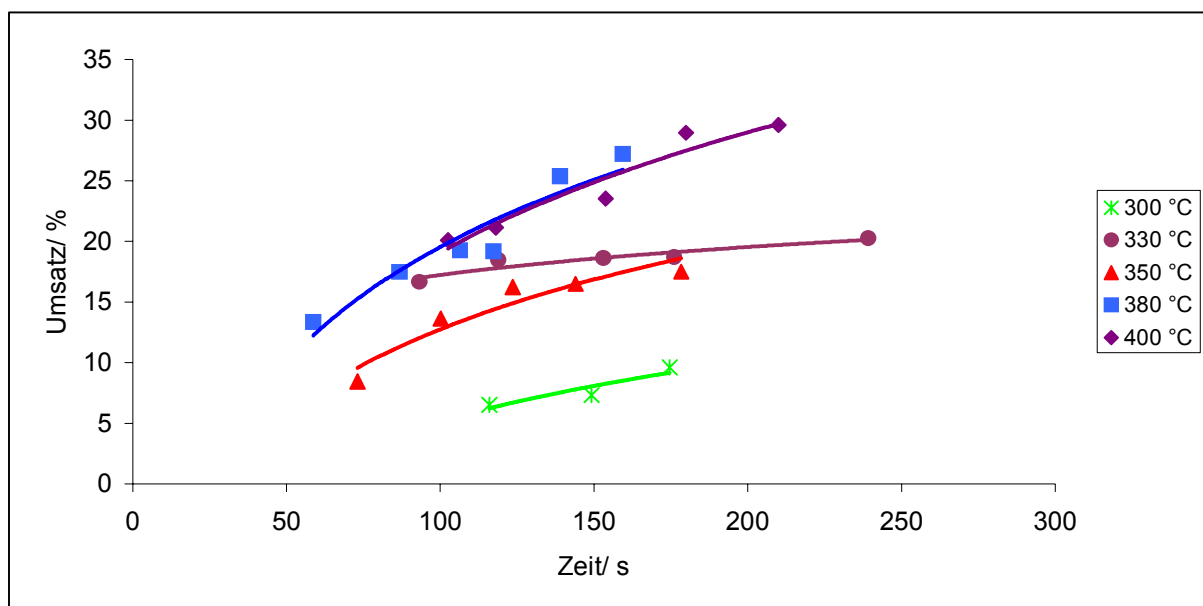


Abb. 5.32: Umsatz von 1,2 – Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 35 MPa.

Bei 380 °C geht die Umsatzkurve durch ein Maximum. Bei Reaktionsdrücken von 25 und 30 MPa zeigte sich keine Abhängigkeit der Produktselektivitäten von der eingestellten Verweilzeit. Bei 25 MPa und 380 °C wurden Selektivitäten von bis zu 90 % erreicht. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 400 °C wurden niedrigere Selektivitäten festgestellt. Bei 30 MPa wurden bei 400 °C die höchsten Selektivitäten gemessen. Der Vergleich der Konzentrationsverläufe von 1,2- Ethandiol und Ethanal wird im folgenden exemplarisch für einen Reaktionsdruck von 35 MPa dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 350 auf 380 °C zeigte sich eine mit steigender Temperatur einhergehende beschleunigte Produktbildung. Bedingt durch einen geringeren Eduktumsatz, führte eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 °C zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

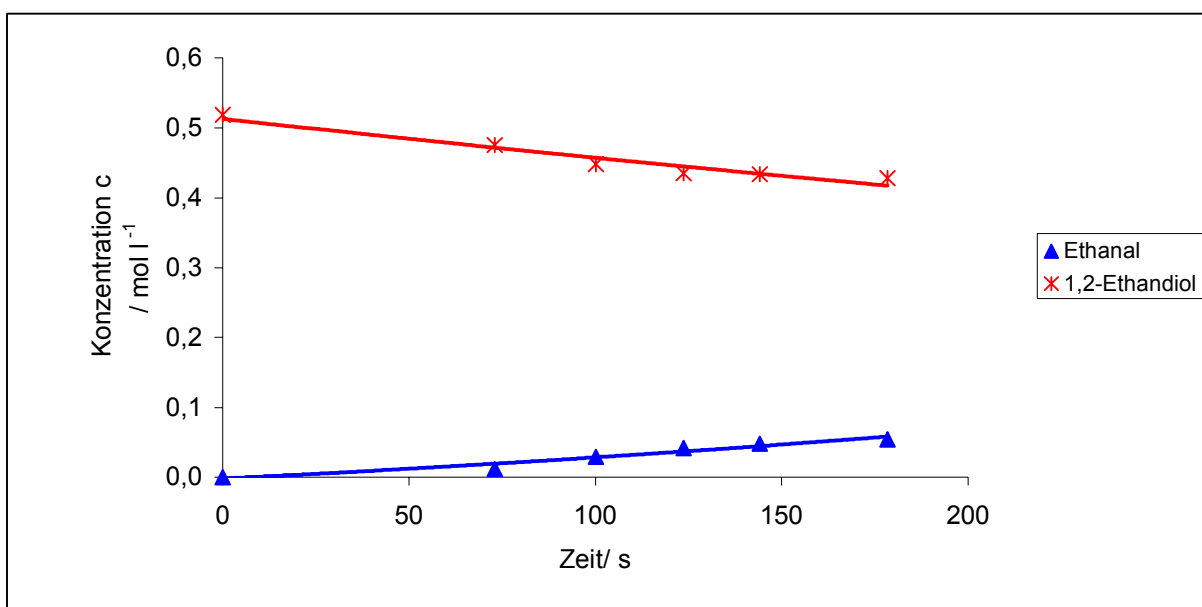


Abb. 5.33: Konzentrationsverläufe der Bildung von Ethanal aus 1,2 – Ethandiol bei 35 MPa und 350 °C.

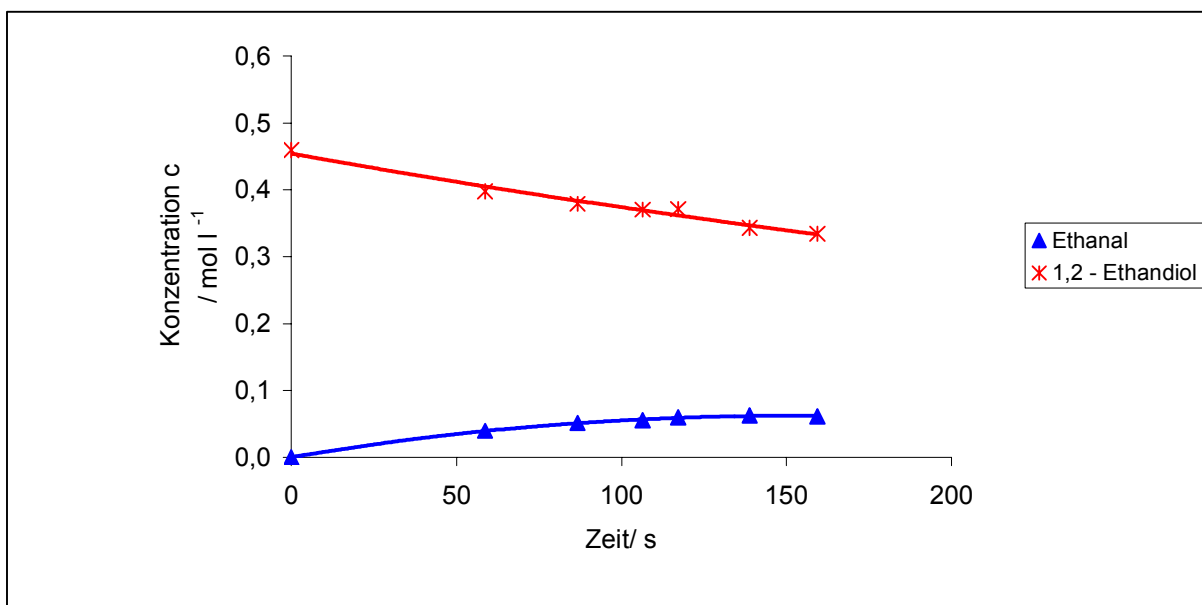


Abb. 5.34: Konzentrationsverläufe der Bildung von Ethanal aus 1,2 – Ethandiol bei 35 MPa und 380 °C.

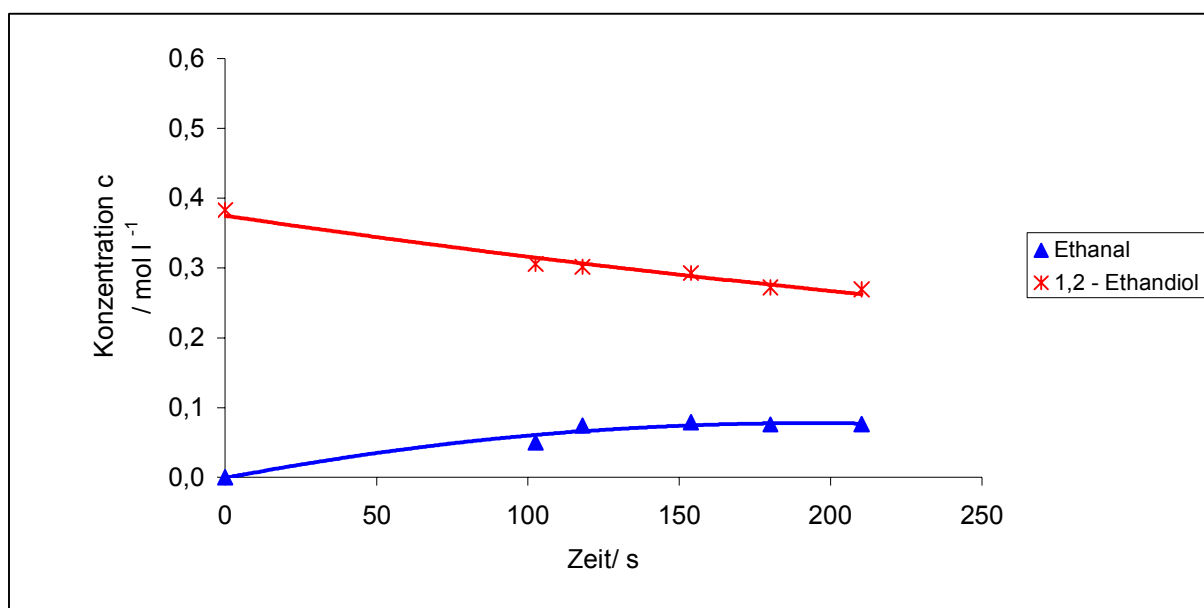


Abb. 5.35: Konzentrationsverläufe der Bildung von Ethanal aus 1,2 – Ethandiol bei 35 MPa und 400 °C.

5.3.2 Druckeinfluss

Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C und verschiedenen Drücken (25 MPa , 30 MPa, 35 MPa) lagen die Umsatzkurven eng beieinander. Es wurden Umsätze bis zu 9,6 % (Verweilzeit 175 Sekunden, Druck 35 MPa) erreicht.

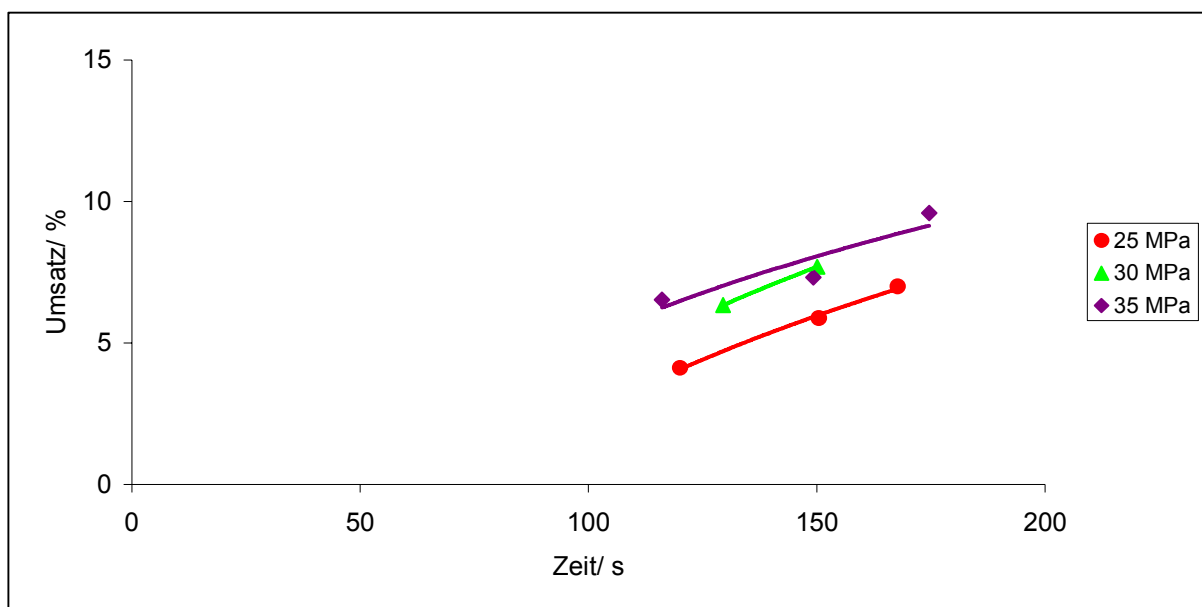


Abb. 5.36 : Umsatz von 1,2-Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 300 °C.

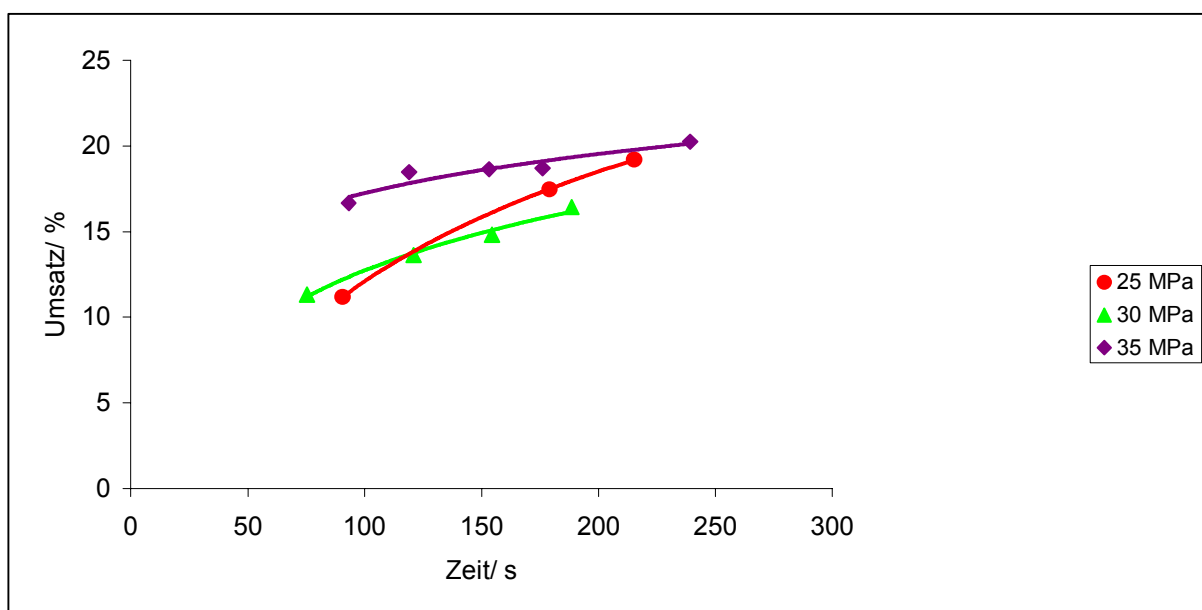


Abb. 5.37 : Umsatz von 1,2-Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 330 °C.

Bei einer Reaktionstemperatur von 330 °C nahm mit steigendem Druck der Umsatz bei konstanter Verweilzeit etwas zu. Es konnten Umsätze bis zu 20 % festgestellt werden.

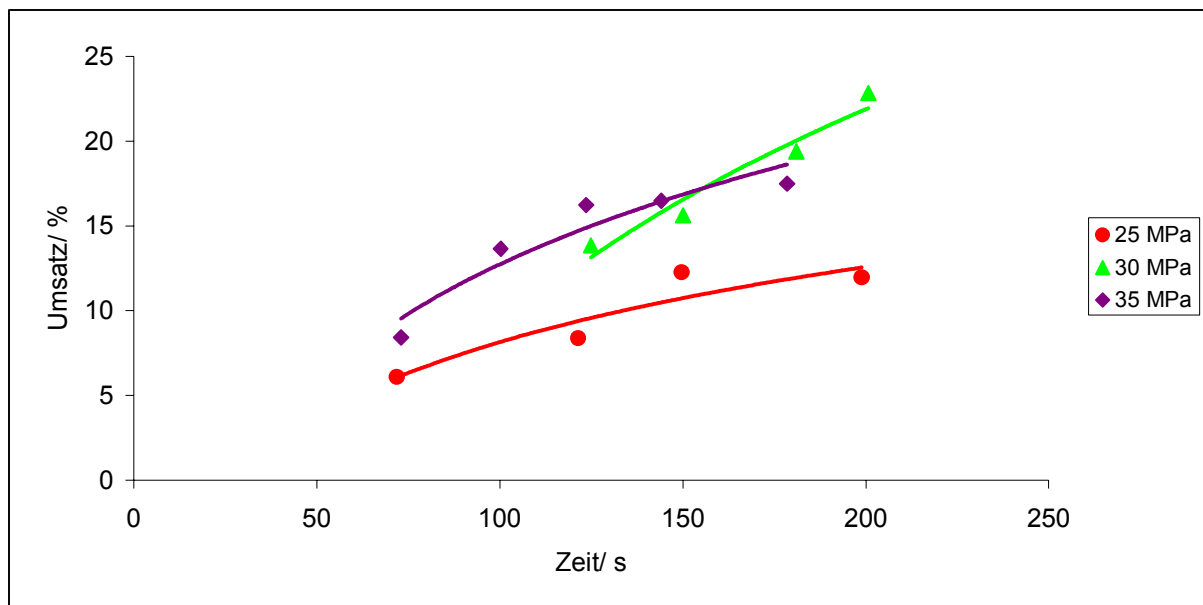


Abb. 5.38 : Umsatz von 1,2-Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 350 °C.

Bei 350 °C stiegen die Umsätze proportional zum Druck an. Die gemessenen Umsätze bei 380 °C und 400 °C lagen bei allen eingestellten Drücken höher als bei 350°C. Es wurden Umsätze bis zu 30 % erreicht.

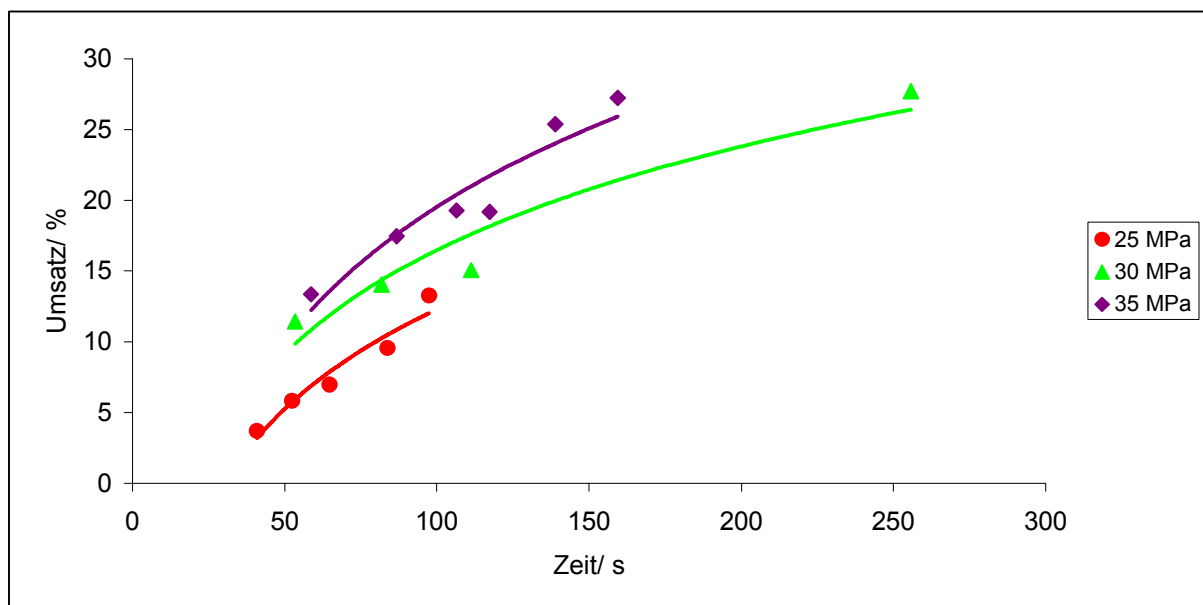


Abb. 5.39 : Umsatz von 1,2-Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C.

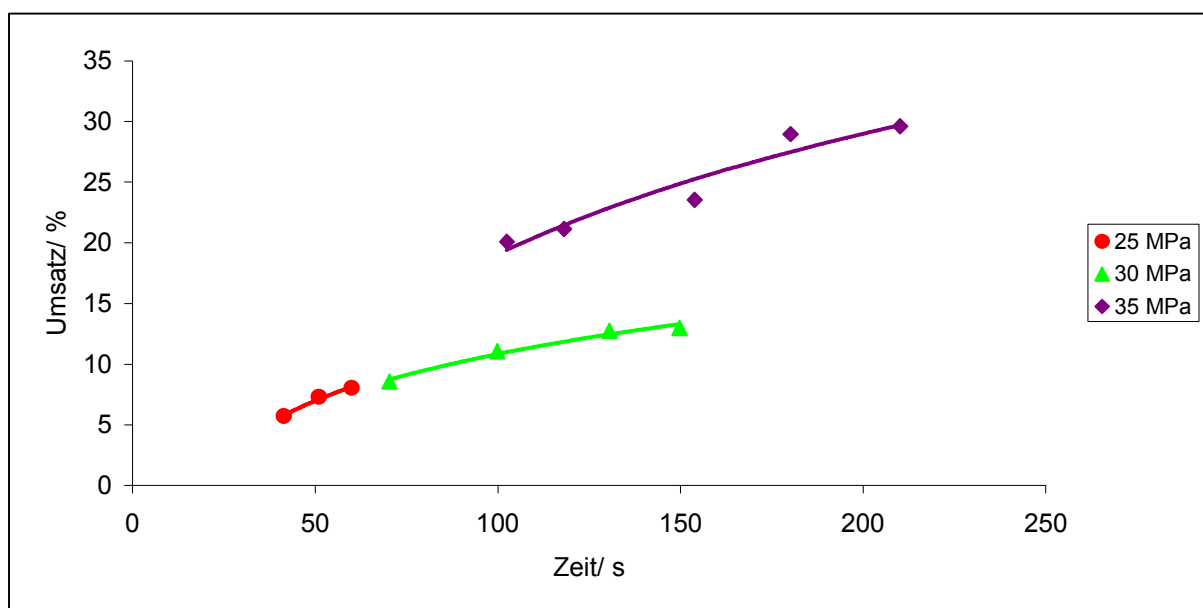


Abb. 5.40 : Umsatz von 1,2-Ethandiol als Funktion der Verweilzeit bei 400 °C.

5.3.3 Säureeinfluss

Um den Einfluss der Hydroniumionenkonzentration auf die Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol weiter zu untersuchen wurden Versuche unter Zugabe von Schwefelsäure durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren:

- 1,2- Ethandiolgehalt von 5 % (g g^{-1})
- Verweilzeitvariation 50 bis 180 Sekunden
- Temperaturvariation zwischen 350 und 380 °C
- Konstante Drücke von 25 und 30 MPa

Der Vergleich der Umsätze bei 350 und 380 °C bei Essigsäurezugabe und bei Schwefelsäurezugabe zeigte bei konstanter Verweilzeit eine starke Umsatzerhöhung bei Schwefelsäurezugabe. So erhöhte sich der Umsatz bei 350 °C, einem Druck von 25 MPa und einer Verweilzeit von ca. 95 s von 13 % bei Essigsäurezugabe ($10 \% (\text{g g}^{-1})$) auf einen Umsatz von 73 % bei Schwefelsäurezugabe.

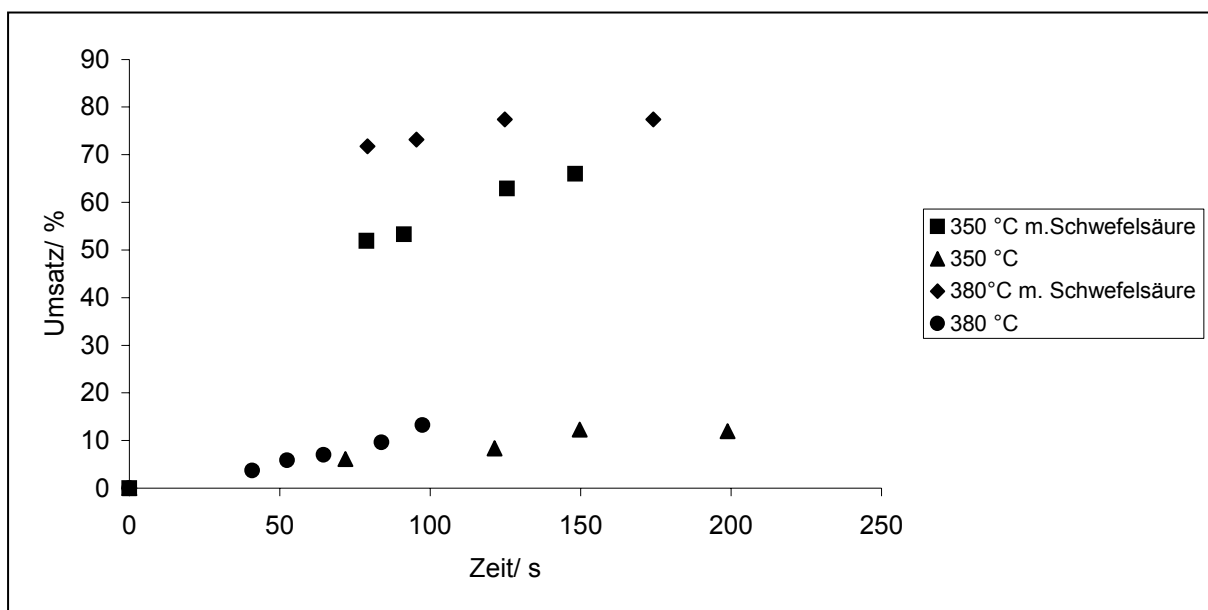


Abb. 5.41: Vergleich der Umsätze von 1,2 – Ethandiol unter Schwefelsäure- und Essigsäurezugabe bei 350 °C und 380 °C als Funktion der eingestellten Verweilzeit bei einem Druck von 25 MPa.

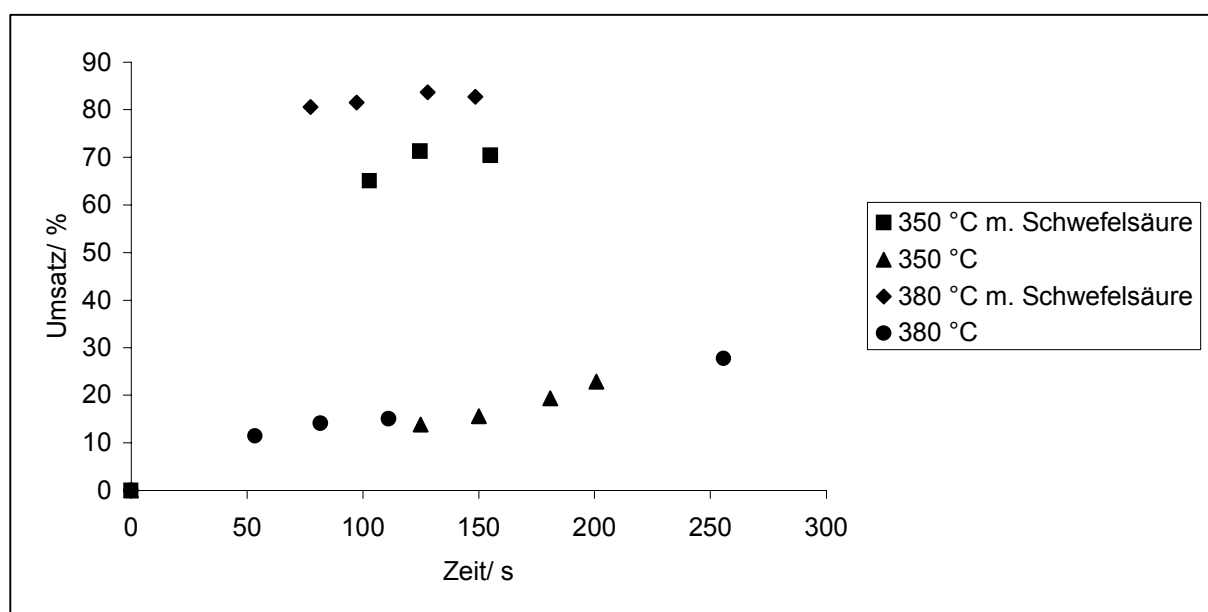


Abb. 5.42: Vergleich der Umsätze von 1,2 – Ethandiol unter Schwefelsäure- und Essigsäurezugabe bei 350 °C und 380 °C als Funktion der eingestellten Verweilzeit bei einem Druck von 30 MPa.

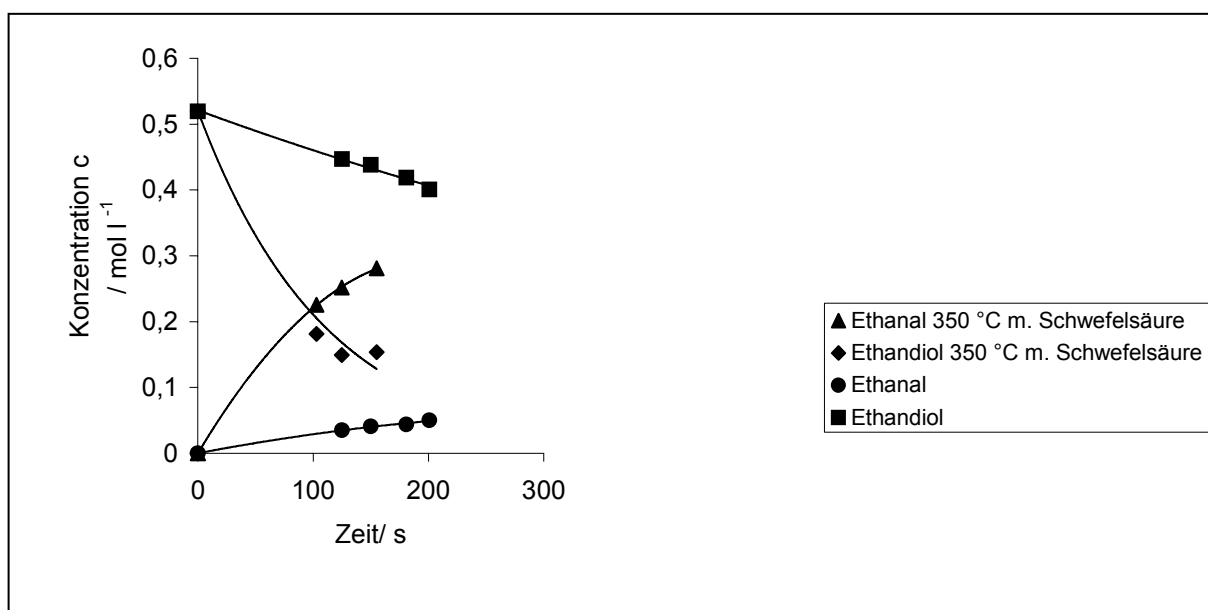


Abb. 5.43: Konzentration von 1,2-Ethandiol und Ethanal mit Essigsäure und Schwefelsäure als Funktion der Verweilzeit bei 350 °C und 25 MPa.

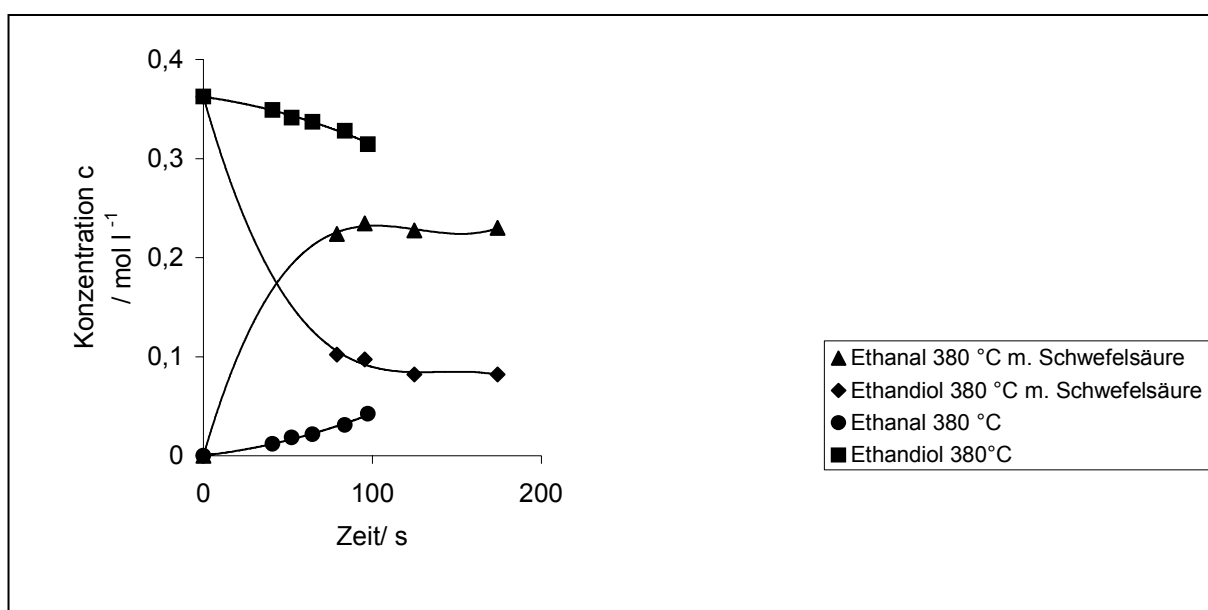


Abb. 5.44 : Konzentration von 1,2-Ethandiol und Ethanal mit Essigsäure und Schwefelsäure als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C und 25 MPa.

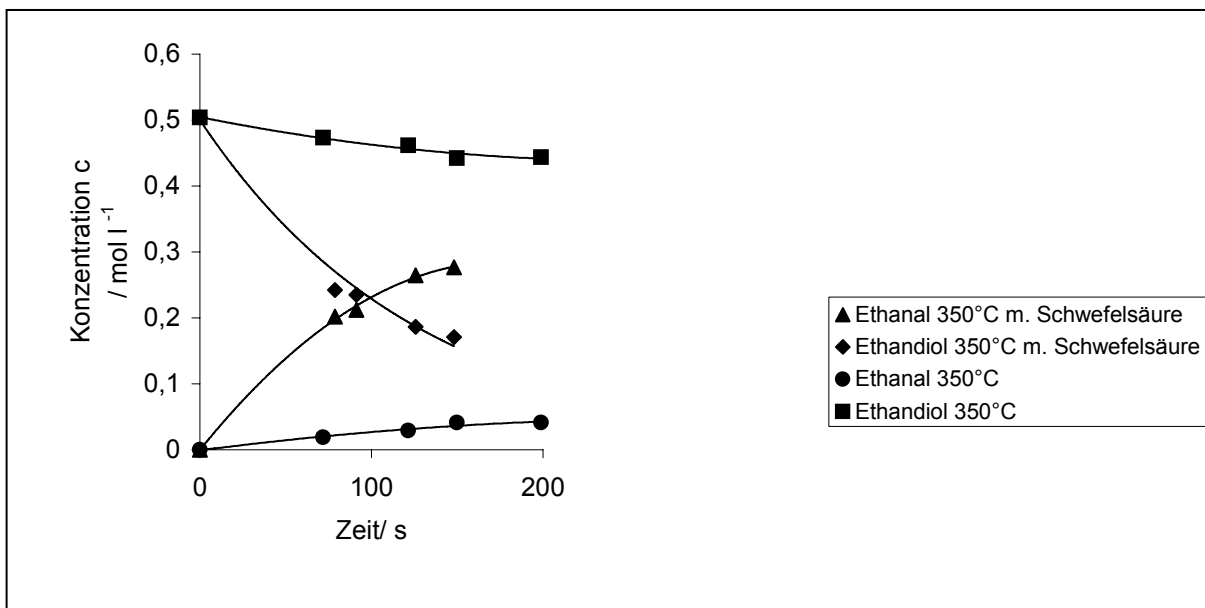


Abb. 5.45 : Konzentrationsverläufe von 1,2-Ethandiol und Ethanal mit Essigsäure und Schwefelsäure als Funktion der Verweilzeit bei 350 °C und 30 MPa.

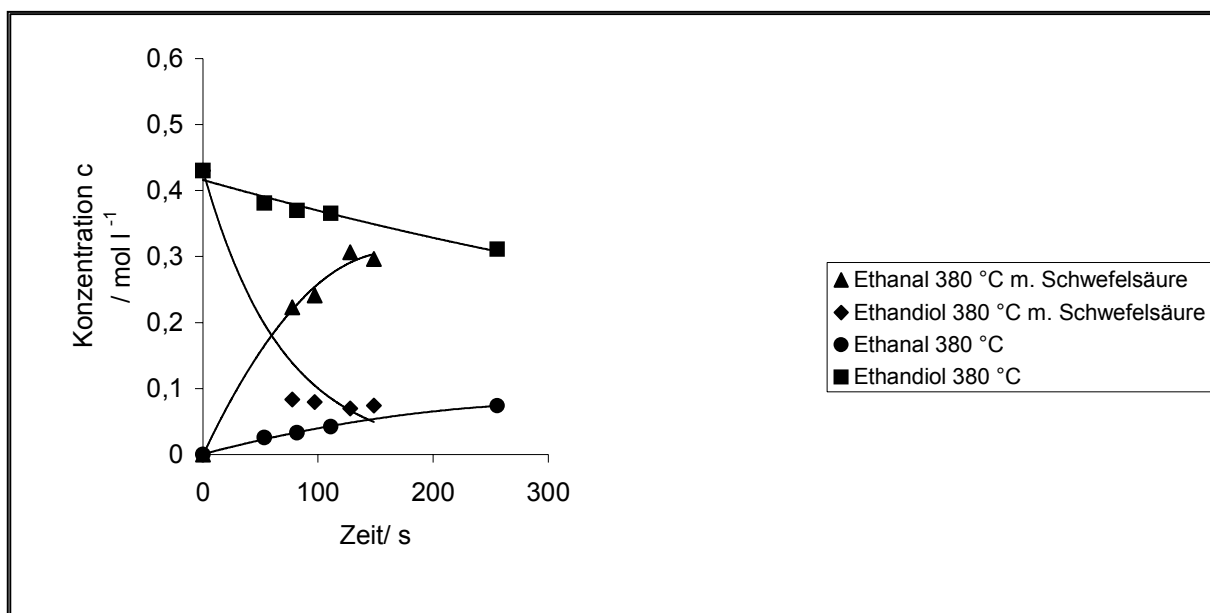


Abb. 5.46: Konzentrationsverläufe von 1,2-Ethandiol und Ethanal mit Essigsäure und Schwefelsäure als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C und 30 MPa.

5.3.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ohne Säurezusatz

Durch die grafische Auftragung des Ausdruckes $\ln(c_{\text{Edukt}}/c_{0, \text{Edukt}})$ gegen die Reaktionszeit lässt sich die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion erster Ordnung bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur bestimmen. Für die Reaktion erster Ordnung ergeben sich Geraden, deren Steigung den betreffenden Geschwindigkeitskonstanten entsprechen. In der Abbildung 5.47 ist die Auftragung bei einem Reaktionsdruck von 25 MPa wiedergegeben. Bei 25 und 35 MPa nahmen die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Temperatur zu und erreichten bei 380 °C die höchsten Werte. Bei 30 MPa wurde die höchste Geschwindigkeitskonstante bei 350 °C mit $0,00124 \text{ s}^{-1}$ erreicht. Beim Vergleich der Reaktionsdrücke lässt sich keine tendenzielle Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von den Reaktionsdrücken feststellen.

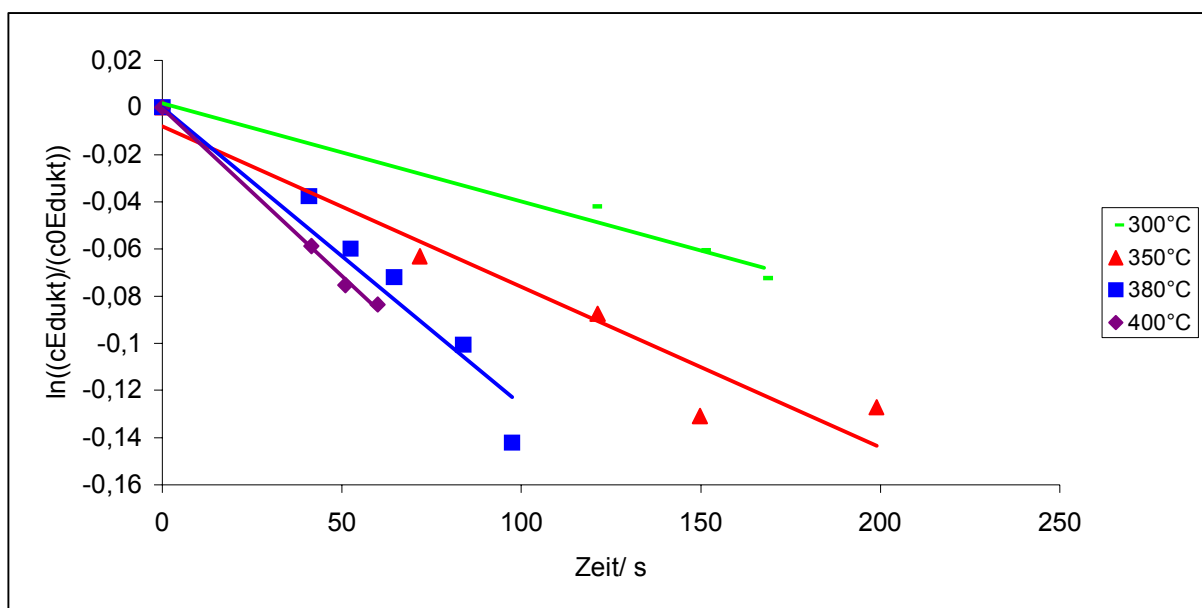


Abb. 5.47: Auftragung $\ln(c(\text{Edukt})/c(\text{Edukt})_0)$ gegen die Verweilzeit zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bei 25 MPa.

5.3.5 Berechnung der Aktivierungsenergie

Nach Arrhenius wird die Aktivierungsenergie E_a einer chemischen Reaktion grafisch via Auftragung von $\ln k$ gegen die absolute reziproke Temperatur ($1/T$) bestimmt. Die Aktivierungsenergie lässt sich aus der Steigung der Geraden berechnen. Der so genannte präexponentiellen Faktor A oder Stoßfaktor ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt ($T \rightarrow \infty$). Die ermittelten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren sind in Tab 5.3 zusammengefasst.

Tab. 5.3 : Aktivierungsenergien E_a und präexponentielle Faktoren A der Dehydratisierung von 1,2-Ethandiol und anschließende Pinacolumlagerung zum Ethanal bei verschiedenen Reaktionsdrücken.

Druck/ MPa	E_a / kJ mol ⁻¹	Präexponentieller Faktor A
25	45	$4,4 \times 10^5$
30	33	$0,6 \times 10^5$
35	48	$12,0 \times 10^5$

Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 33 und 48 kJ mol⁻¹.

5.3.6 Berechnung des Aktivierungsvolumens

Das Aktivierungsvolumen kann grafisch aus der Auftragung von $\ln k$ gegen den Reaktionsdruck ermittelt werden. Aus der Steigung der sich bei dieser Auftragung ergebenden Geraden lässt sich das Aktivierungsvolumen berechnen. Die sich aus der Auswertung von Abb. 5.48 ergebenden Aktivierungsvolumina sind in Tab. 5.4 wiedergegeben.

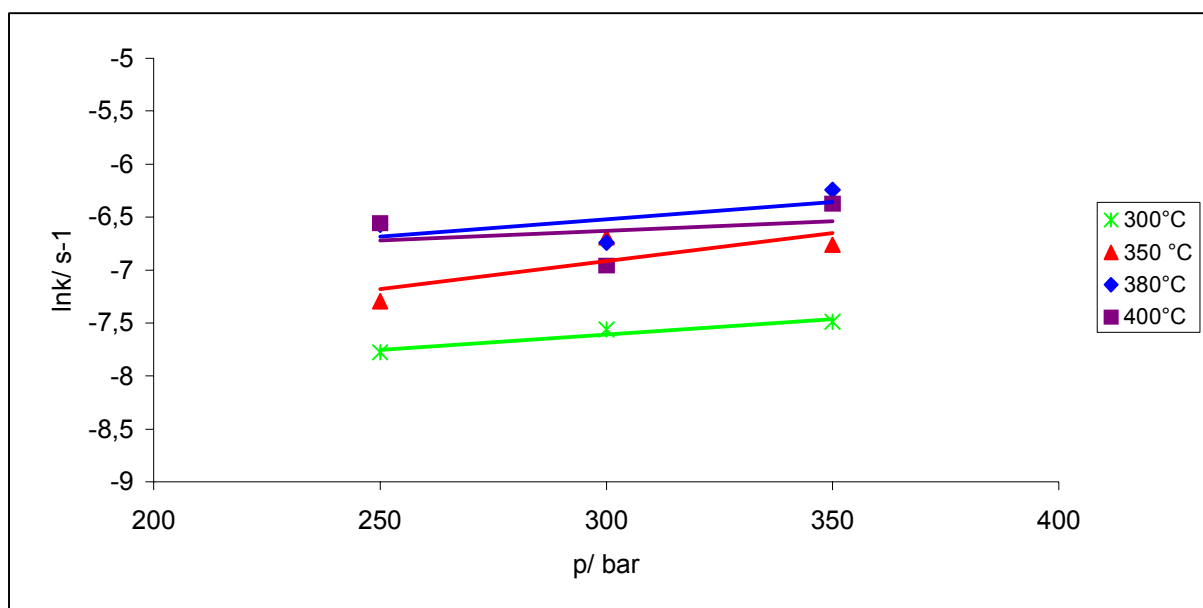


Abb. 5.48 : Auftragung von $\ln k$ gegen den Druck bei verschiedenen Temperaturen zur grafischen Bestimmung des Aktivierungsvolumens.

Tab. 5.4: Aktivierungsvolumina im Druckbereich zwischen 25 MPa und 35 MPa

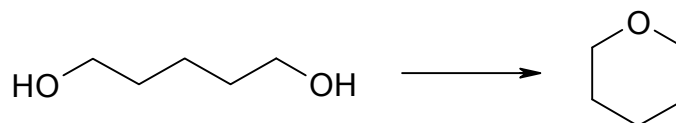
Temperatur/ °C	Aktivierungsvolumen/ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
300	-138
350	-275
380	-179
400	-129

Die Messdaten zur Dehydratisierung von 1,2- Ethandiol und anschließender Umlagerung zu Ethanal finden sich im Anhang.

5.4 Dehydratisierung von 1,5-Pentandiol

Als Modellsubstanz zur Untersuchung der Dehydratisierung von Diolen und anschließender Zyklisierung unter Ausbildung einer Etherbrücke in nah- und überkritischem Wasser wurde 1,5-Pentandiol ausgewählt. Der Verlauf der

Dehydratisierung von 1,5-Pentandiol mit anschließender Zyklisierung kann formal durch folgende Reaktionsgleichung wiedergegeben werden:



Die Reaktion wurde unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

- Verweilzeitvariation 20 bis 300 Sekunden
- Temperaturvariation zwischen 300 und 400 °C
- Reaktionsdrücke von 250 und 300 bar

Alle Versuche wurden mit einem Massenanteil von 5 % (g g^{-1}) 1,5-Pentandiol in der Stammlösung durchgeführt und einem Massenanteil von 10 % (g g^{-1}) Essigsäure als Katalysator. Die Probenanalyse erfolgte via HPLC. In den Proben wurden neben unumgesetzten 1,5-Pentandiol hauptsächlich Tetrahydropyran gefunden. Des weiteren konnten vereinzelt geringe Mengen Penten-1-ol gefunden werden.

5.4.1 Temperatureinfluss

Bei einem Reaktionsdruck von 250 bar konnte bei einer Temperaturerhöhung von 300 auf 380° C eine Erhöhung des Umsatzes von 1,5-Pentandiol festgestellt werden. In Abb. 5.56 sind die Umsätze als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 250 bar wiedergegeben. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400 °C führte zu einem starken Rückgang des Umsatzes. Die bei einem Reaktionsdruck von 300 bar durchgeführten Vergleichsmessungen zeigten, dass auch hier bei einer Temperaturerhöhung von 380 auf 400 °C ein Umsatzrückgang eintritt. In Abb. 5.57 bis 5.62 sind die Konzentrationsverläufe von 1,5 - Pentandiol und Tetrahydropyran in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt.

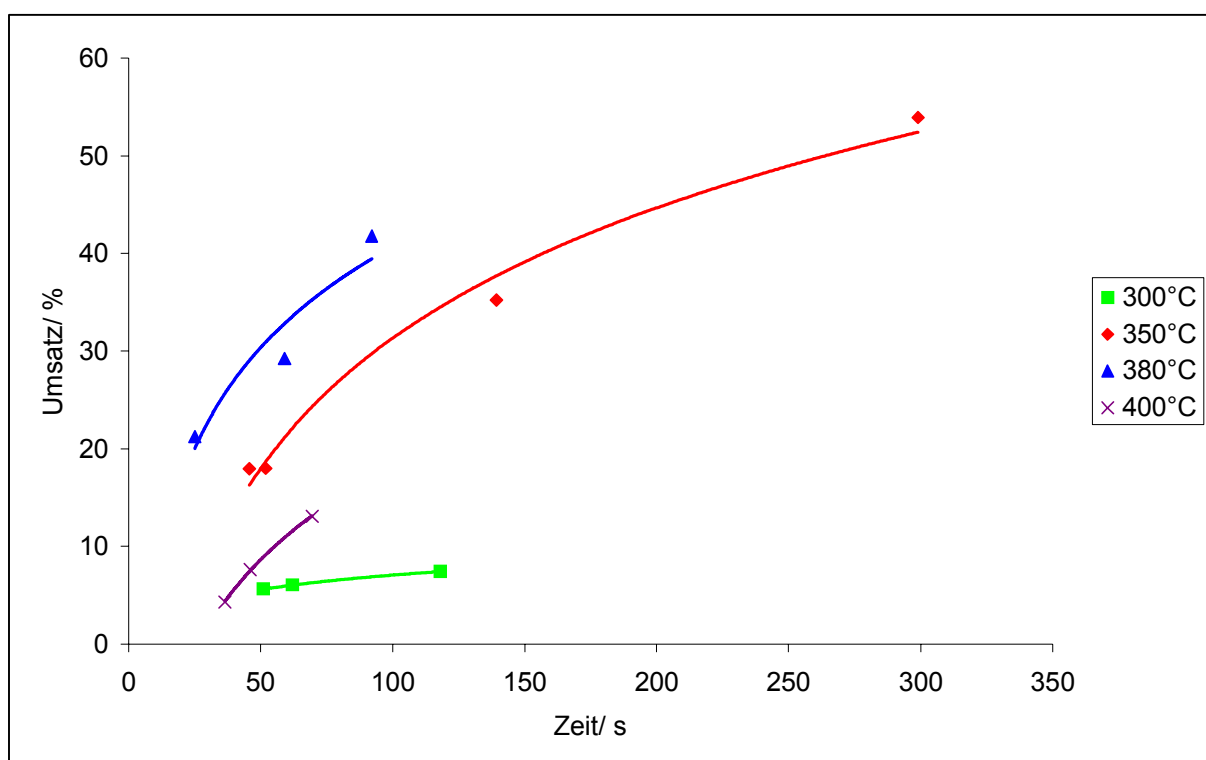


Abb. 5.56 : Umsatz von 1,5-Pentandiol als Funktion der Verweilzeit bei einem Druck von 25 MPa.

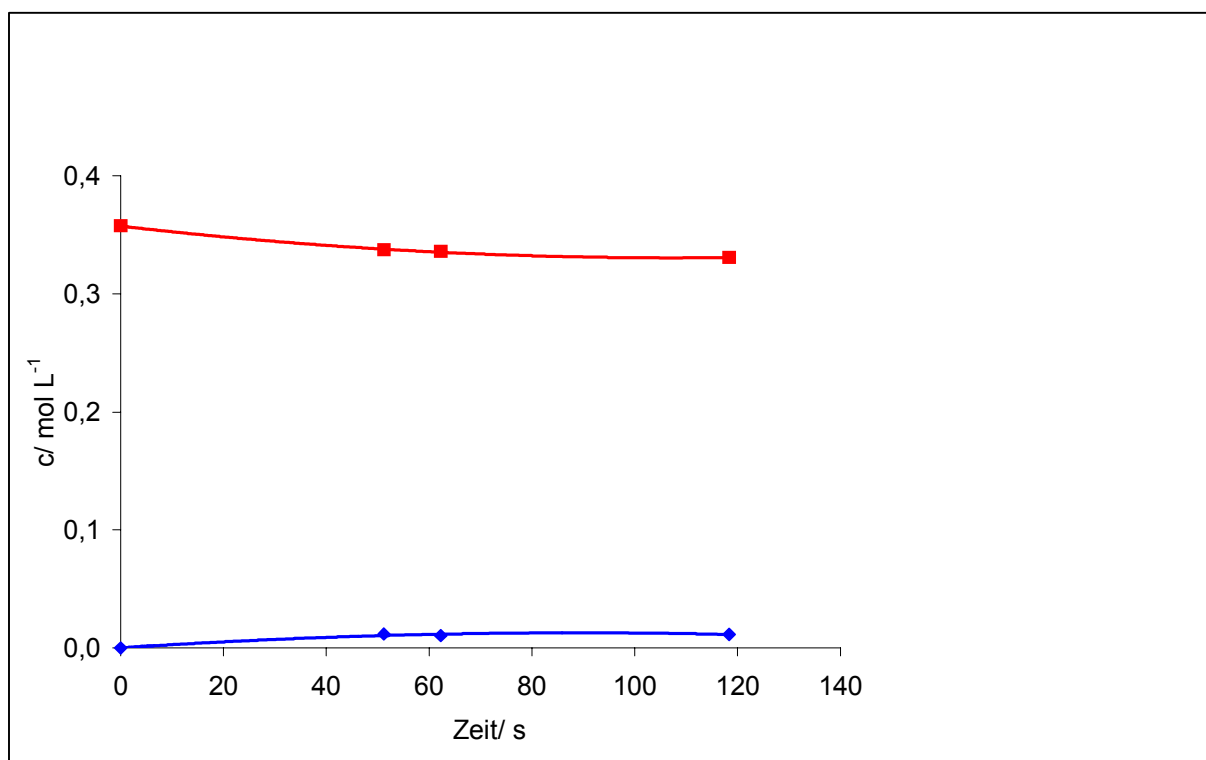


Abb. 5.57 : Konzentrationsverläufe der Bildung von Tetrahydropyran aus 1,5-Pentandiol bei 25 MPa und 300 °C.

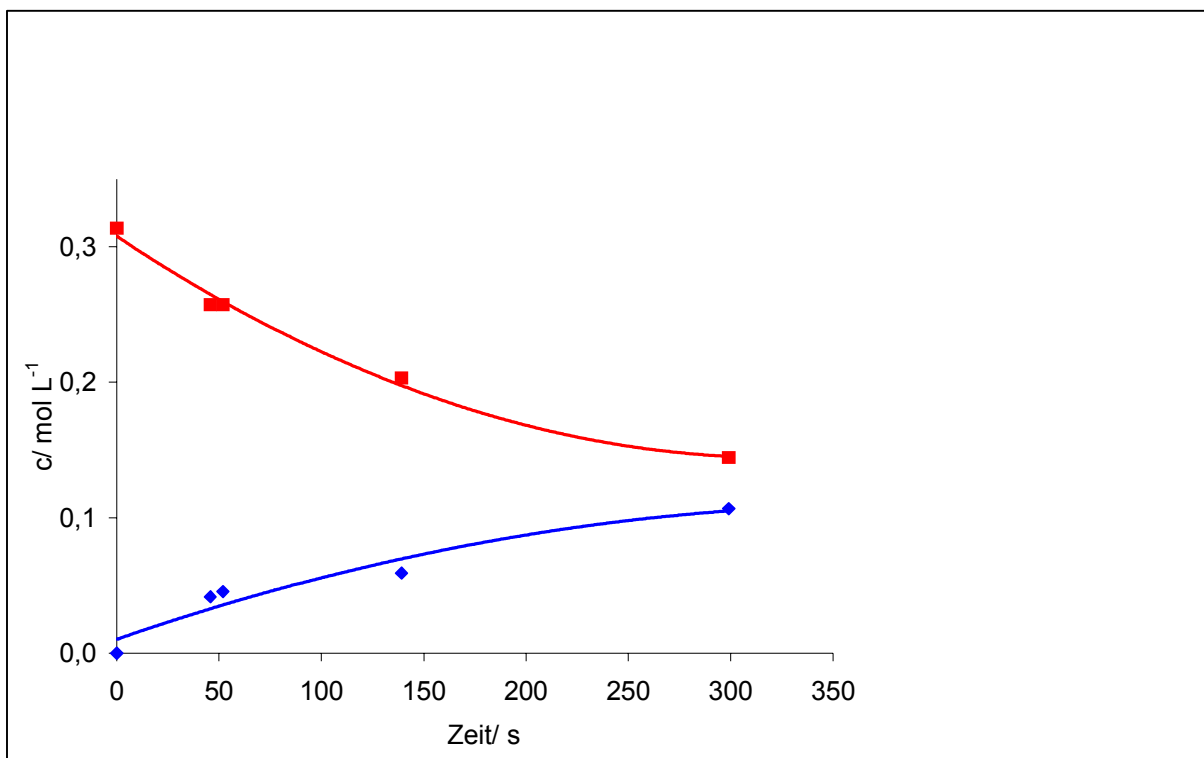


Abb. 5.58 : Konzentrationsverläufe der Bildung von Tetrahydropyran aus 1,5-Pentandiol bei 25 MPa und 350 °C.

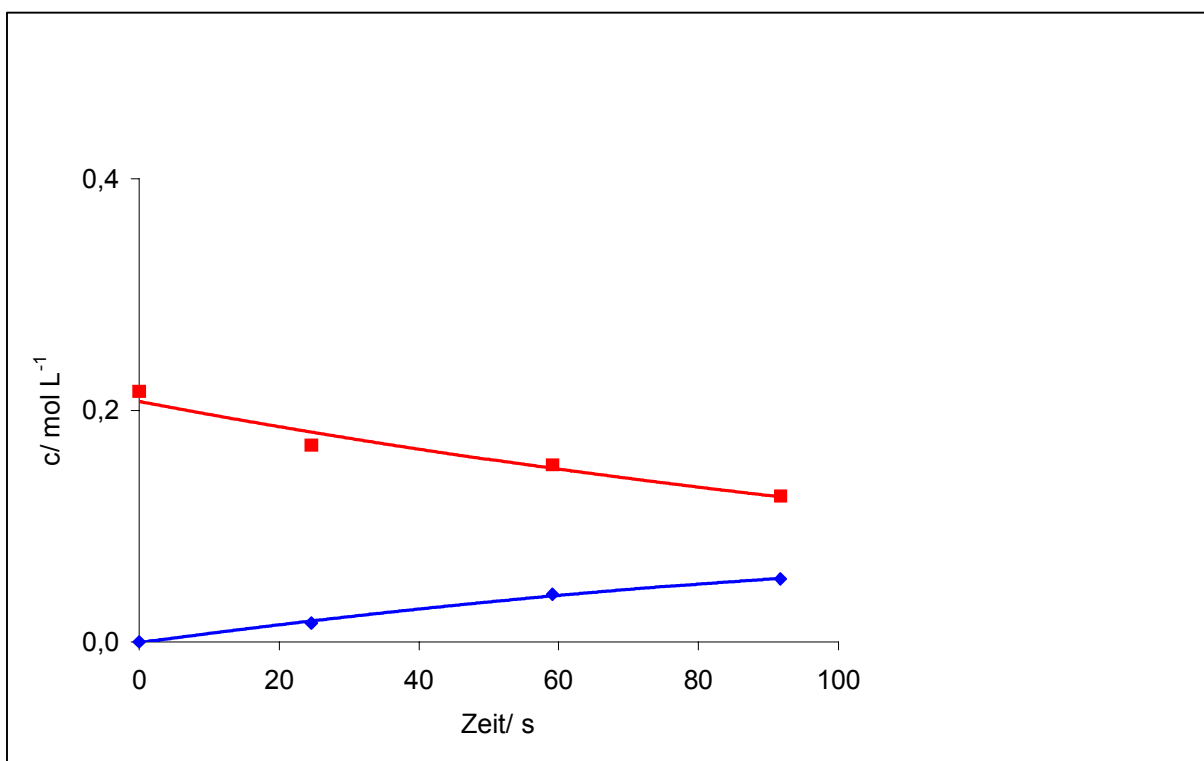


Abb. 5.59 : Konzentrationsverläufe der Bildung von Tetrahydropyran aus 1,5-Pentandiol bei 25 MPa und 380 °C.

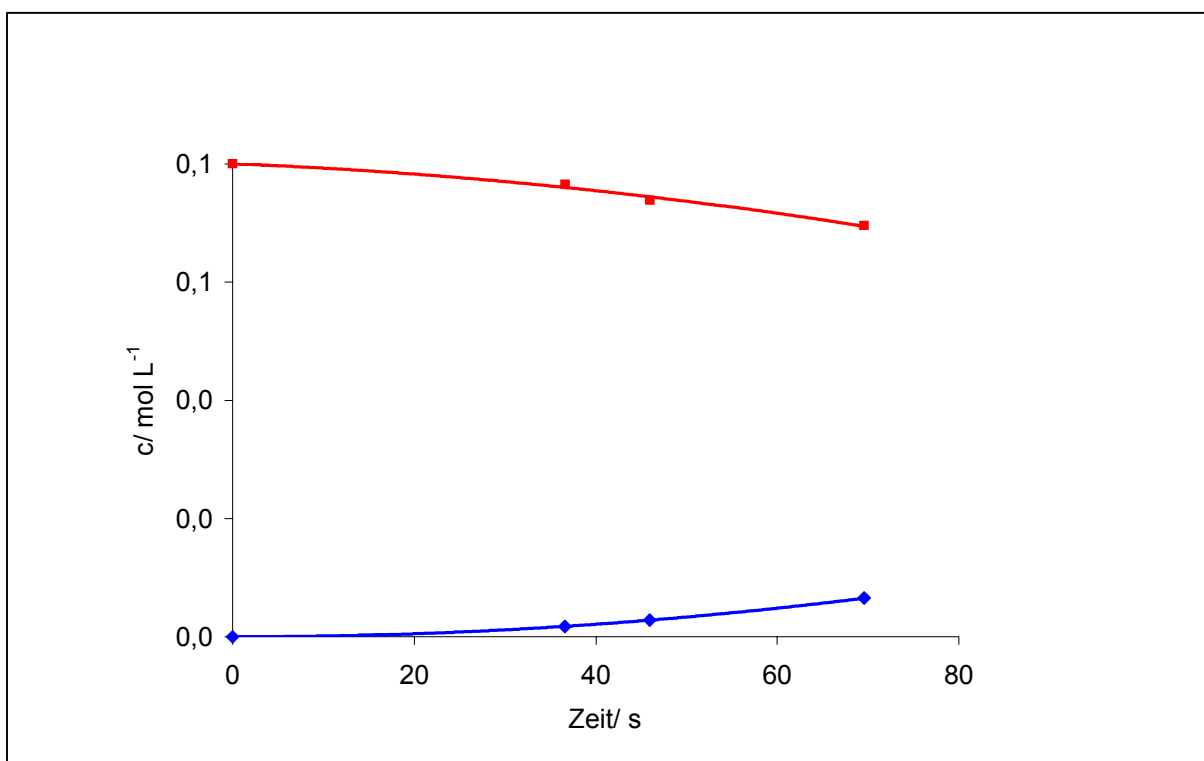


Abb. 5.60 : Konzentrationsverläufe der Bildung von Tetrahydropyran aus 1,5-Pentandiol bei 25 MPa und 400 °C.

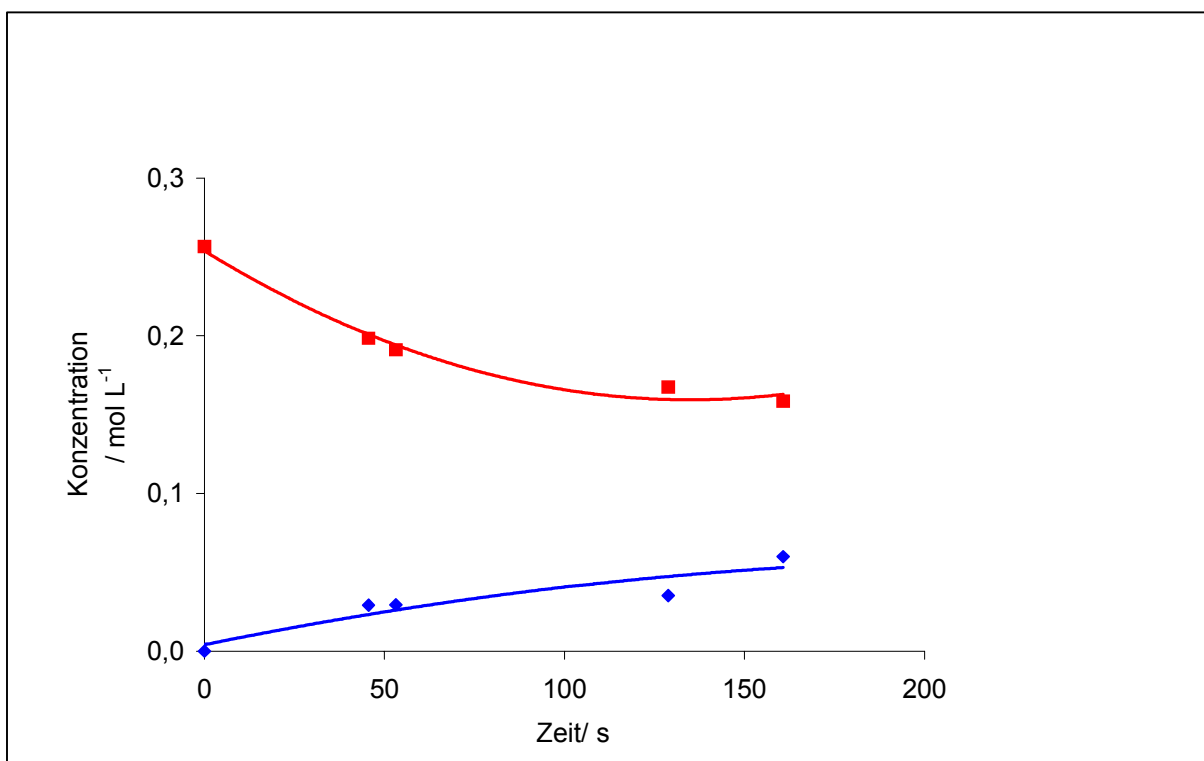


Abb. 5.61 : Konzentrationsverläufe der Bildung von Tetrahydropyran aus 1,5-Pentandiol bei 30 MPa und 380 °C.

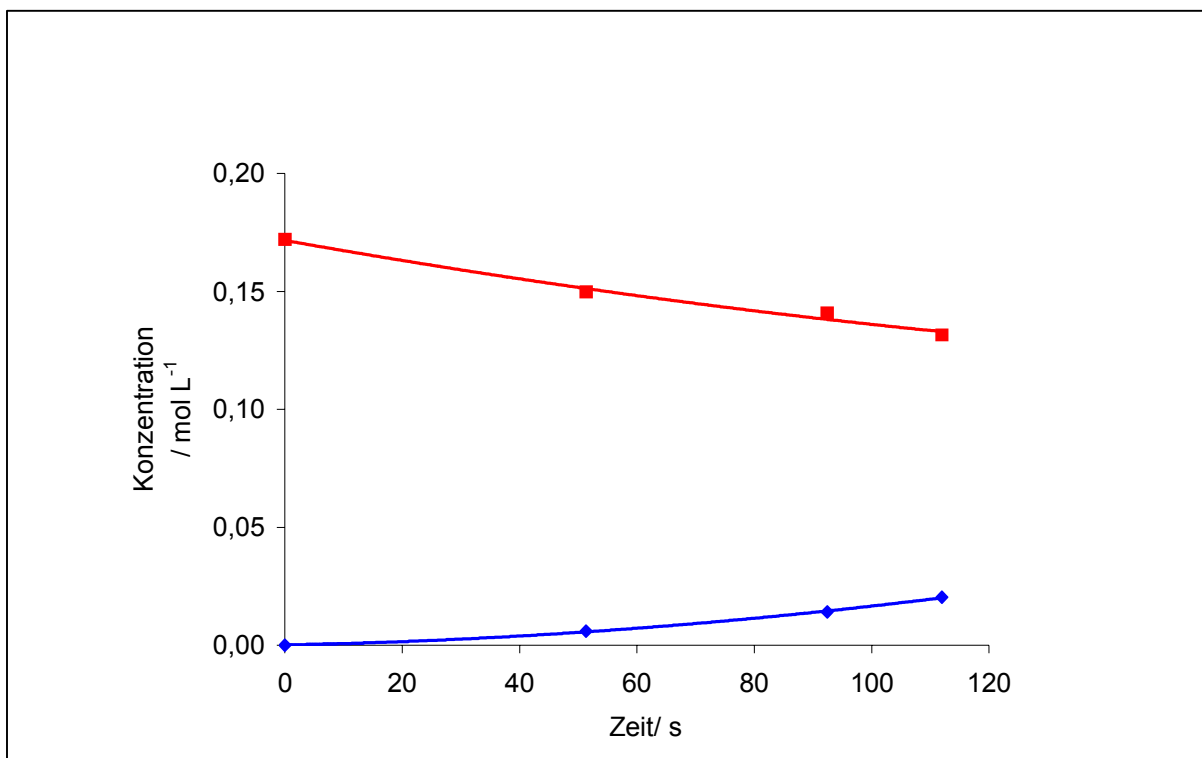


Abb. 5.62 : Konzentrationsverläufe der Bildung von Tetrahydropyran aus 1,5-Pentandiol bei 30 MPa und 400 °C.

5.4.2 Druckeinfluss

Der Druckeinfluss wurde bei Reaktionsdrücken von 250 bar und 300 bar und zwei verschiedenen Temperatureinstellungen (380 °C und 400 °C) untersucht. Bei 380 °C zeigt ein Vergleich der Umsätze bei 250 bar und 300 bar, dass bei 250 bar die Umsatzkurve wesentlich schneller ansteigt und bei vergleichsweise kleinen Verweilzeiten hohe Umsatzwerte erreicht werden. So wurden bei einer Verweilzeit von 91 s einen Umsatz von 41 % ermittelt. Beim Übergang zu einer Reaktionstemperatur von 400 °C konnte ein Absinken der Umsatzwerte im Vergleich zu den Werten bei 380 °C festgestellt werden. Hierbei liegen die erreichten Umsätze bei 300 bar höher als die Umsätze bei 250 bar.

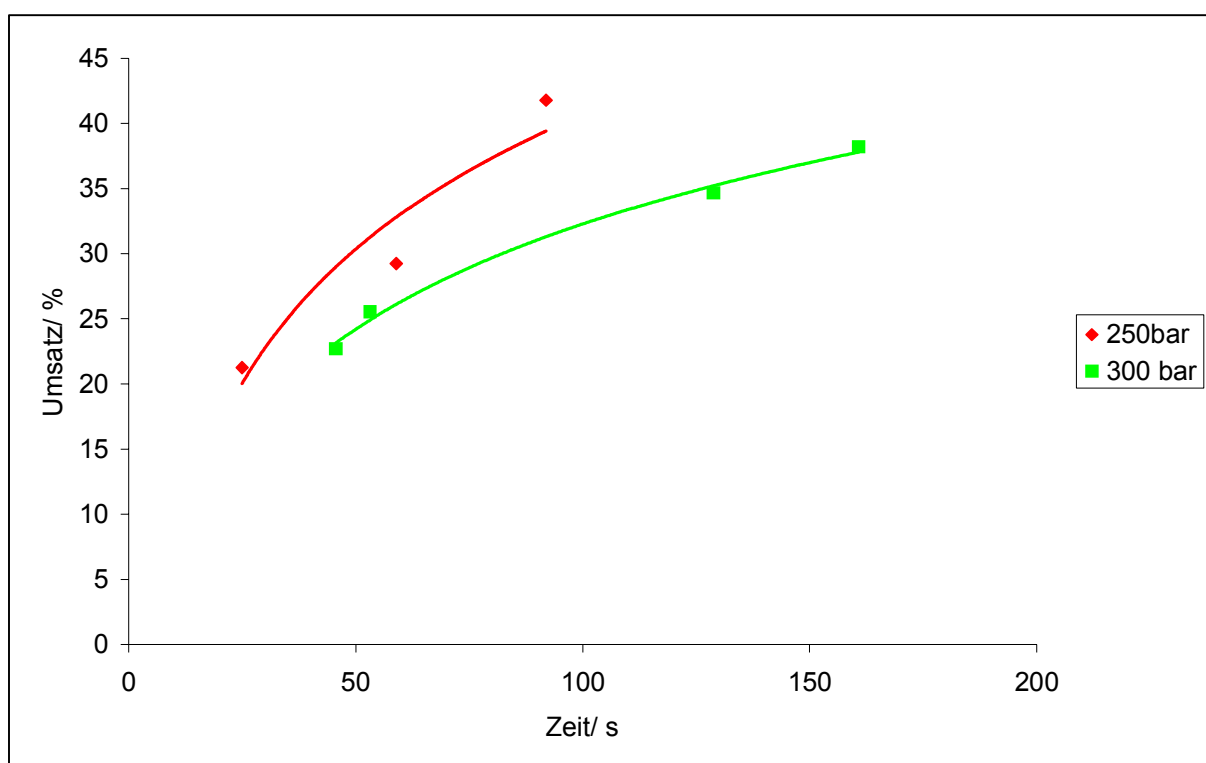


Abb. 5.63 : Umsatz von 1,5-Pentandiol als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C.

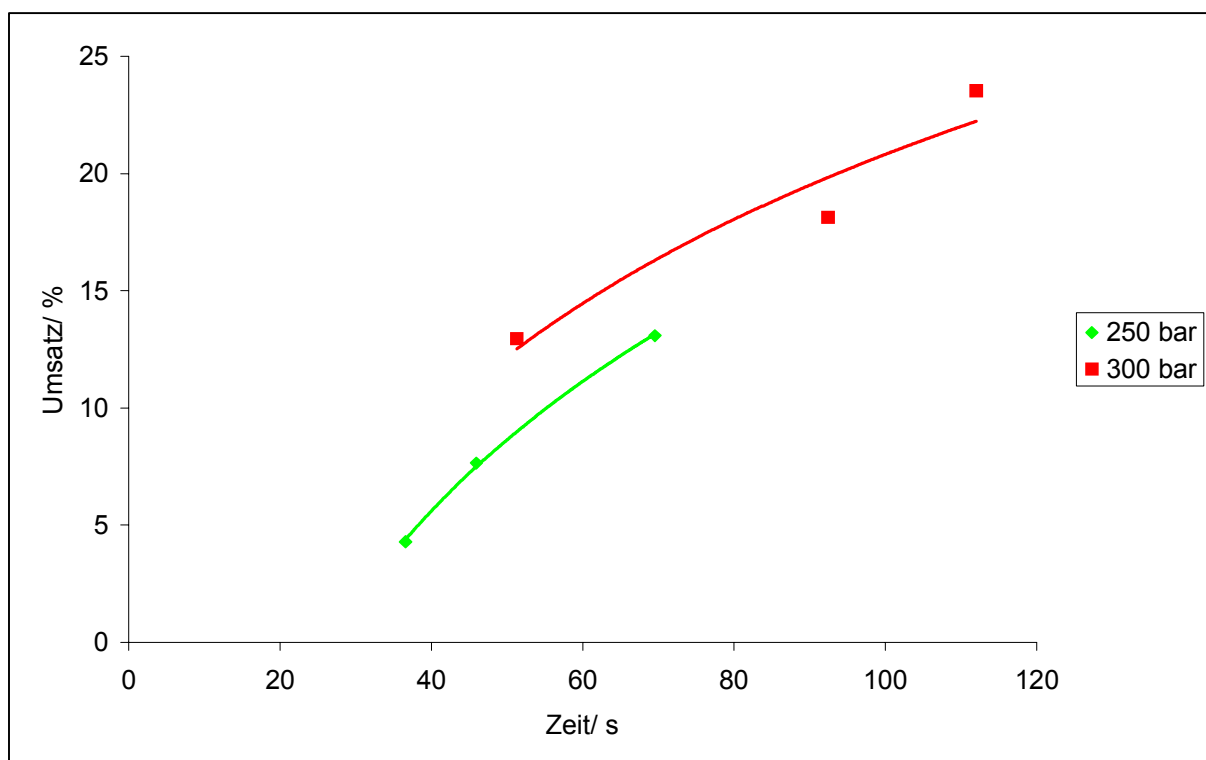


Abb. 5.64 : Umsatz von 1,5-Pentandiol als Funktion der Verweilzeit bei 400 °C.

5.4.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Berechnung der Aktivierungsenergie

Da es sich bei dem Treibstrahlreaktor um einen nahezu idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor handelt wurden die Geschwindigkeitskonstanten durch die grafische Auftragung des Ausdruckes $U/(100 - U)$ gegen die Verweilzeit bestimmt. Bei der Auftragung ergaben sich im Rahmen der Fehlergrenzen Geraden, so dass man auf das Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung schließen kann. In der Abb. 5.65 ist die Auftragung des Ausdruckes $U/(100 - U)$ gegen die Verweilzeit wiedergegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten für einen Reaktionsdruck von 250 bar sind in Abb. 5.66 dargestellt. Bis zu einer Temperatur von 380 °C lässt sich ein proportionales Verhalten der Geschwindigkeitskonstanten zur Temperatur feststellen. Nach Durchlaufen eines Maximums bei 380 °C fällt die Geschwindigkeitskonstante bei weiterer Temperaturerhöhung auf 400 °C stark ab.

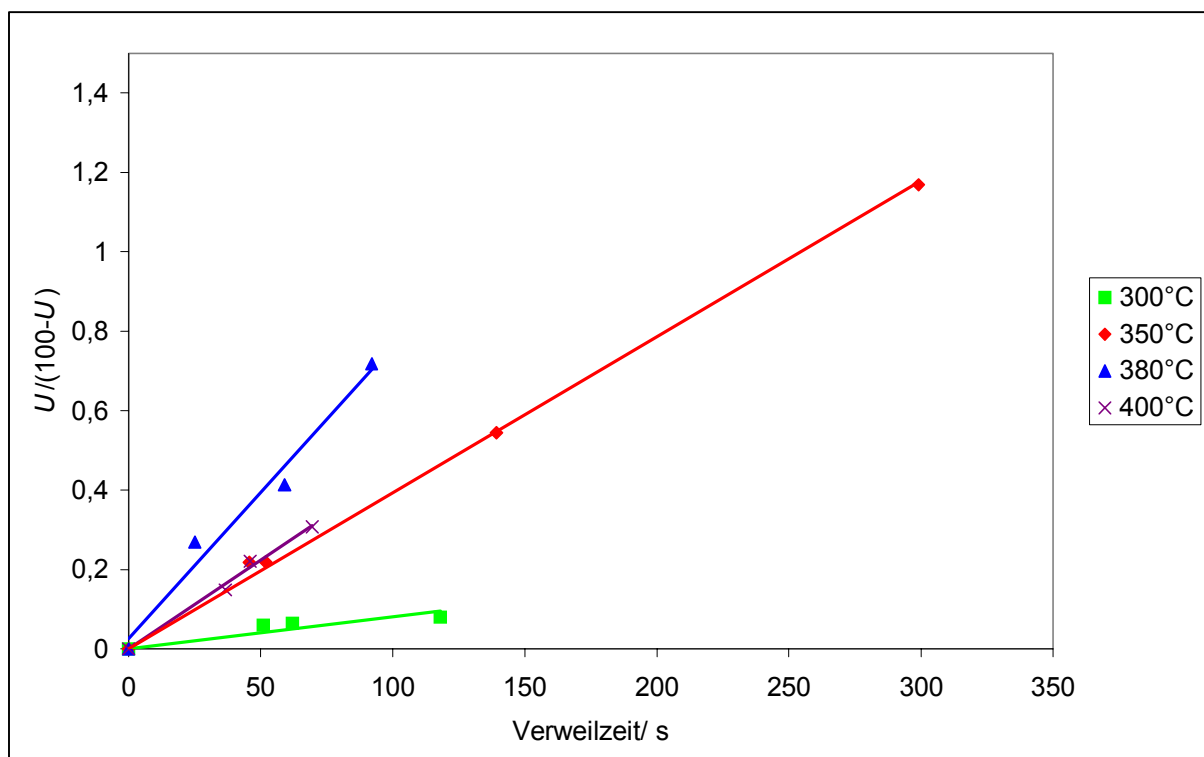


Abb. 5.65: Auftragung $U/(100-U)$ gegen die Verweilzeit zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bei 25 MPa.

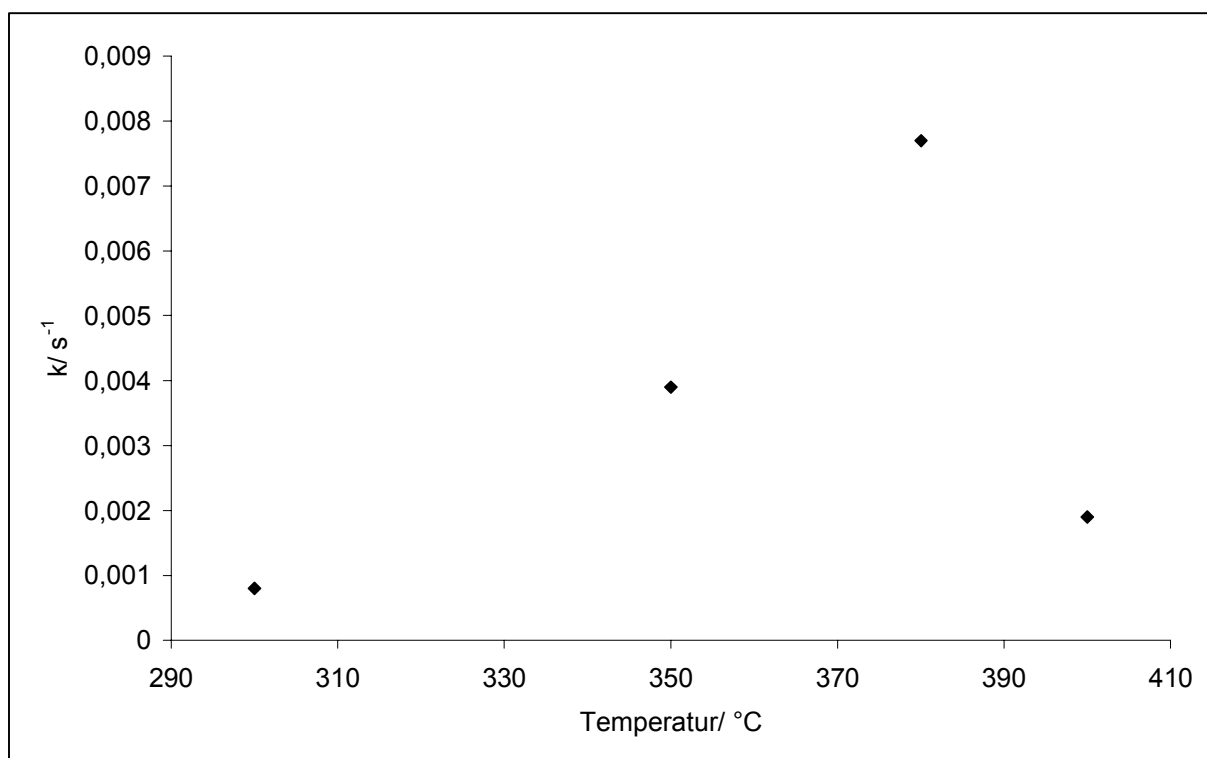


Abb 5.66: Vergleichende Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei 250 bar.

Die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor (präexponentieller Faktor) wurden grafisch durch die Auftragung von $\ln k$ gegen die absolute reziproke Temperatur ($1/T$) bestimmt. Für einen Reaktionsdruck von 250 bar wurden eine Aktivierungsenergie von 89 kJ mol^{-1} und ein Stoßfaktor von 103 000 ermittelt. Die Ergebnisse sind im Anhang wiedergegeben.

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1 Screening – und Stabilitätsversuche

Bei den Screeningversuchen wurde die Reaktivität von Diolen und Verbindungen, die sich aus Diolen aufbauen, z.B. die durch Etherbrücken miteinander verbunden sind, untersucht. So besitzt **1-Methoxy-2-propanol** (5.1.1) eine Etherbrücke und eine Hydroxygruppe. Die Versuchsergebnisse der Reaktion von **1-Methoxy-2-propanol** lassen den Schluss zu, dass im Verlauf der Reaktion zuerst die Etherbrücke nach

vorhergehender Protonierung gespalten wird, so dass sich die zwei Moleküle 1,2 – Propandiol und Methanol bilden. Das 1,2 – Propandiol dehydratisiert und reagiert dann weiter via Pinacolumlagerung zum Propanal.

Weitere Screeningversuche mit **1,2 – Propandiol** (5.1.8) haben gezeigt, dass sich auch direkt Propanal bildet. Der genaue Mechanismus der Reaktion von 1,2 – Propandiol wird in Abschnitt 6.2 besprochen. In Abhängigkeit von der eingestellten Temperatur treten die Verbindungen in unterschiedlichen Verhältnissen auf. Bei 300 °C wurden neben dem Edukt (1- Methoxy-2-propanol) nur kleinere Mengen 1,2- Propandiol und Propanal nachgewiesen werden. Bei 350 und 380 °C war das Produktspektrum um Methanol erweitert. Der Anteil der Produkte an der Reaktionslösung nahm von 300 bis 380 °C kontinuierlich zu, während der Anteil des Eduktes kontinuierlich abnahm. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung konnte keine weitere Umsatzerhöhung festgestellt werden.

Die Verbindung **2,2'-Dihydroxypropylether** (5.1.2) neigt ebenso in nah- und überkritischen Wasser zur Spaltung der Etherbrücke. Es entstehen zwei Moleküle 1,2 – Propandiol, die wie schon beschrieben zum Propanal abreagieren. Neben dem Edukt und Methanol (Verunreinigung des Ausgangstoffes) konnten bei allen Temperaturen 1,2-Propandiol und Propanal in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden.

Mit **2,2'-Dihydroxydiethylether** (5.1.3) wurde eine Verbindung untersucht, deren Grundkörper 1,2 – Ethandiol ist. Sie setzt sich aus zwei Molekülen 1,2 – Ethandiol zusammen die über eine Etherbrücke miteinander verbunden sind. Die nachgewiesenen Produkte geben Grund zur der Annahme, dass ebenso wie bei den oben beschriebenen Reaktionen zuerst die Etherbrücke gespalten wird und das Diol freigesetzt wird, was in einer Folgereaktion dehydratisiert und sich zu Ethanal (5.1.7) umlagert, dessen Stabilität in eine Versuchsreihe nachgewiesen wurde. Der genaue Mechanismus der Reaktion von 1,2 – Ethandiol wird in Abschnitt 6.2 besprochen. Bei 300 und 350 °C konnte nur das Edukt nachgewiesen werden. Bei 380 °C und 400 °C wurden zusätzlich Ethylenglykol und in geringen Mengen Ethanal festgestellt, so dass insgesamt davon ausgegangen werden kann, dass dieser Ether stabiler ist als die davor beschriebenen Ether.

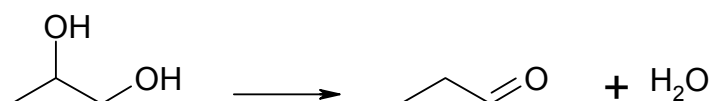
Richter [2002] konnte nachweisen, dass 1,4-Butandiol in nah- und überkritischem Wasser selektiv zu dem zyklischen Ether Tetrahydrofuran dehydratisiert, wobei der Mechanismus dem unter konventionellen Bedingungen gleicht. Bei der Untersuchung wässriger Lösungen von 1,5-Pentandiol in nah- und überkritischen Wasser unter Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) als homogener Katalysator konnte gezeigt werden, dass sich ebenso aus 1,5-Pentandiol ein zyklischer Ether bildet das Tetrahydropyran. Allerdings konnte im Vergleich zu den von Richter durchgeführten Versuchen mit 1,4 – Butandiol erst nach Zugabe von Essigsäure Tetrahydropyran nachgewiesen werden. Bei der Reaktion von 1,6-Hexandiol ließ sich hauptsächlich das Alken 5-Hexen-1-ol, während der zyklische Ether Oxepan nur in Spuren auftrat.

Die Reaktivität von **2-Methyl-1,3-butadien (Isopren)** wurde im nah- und überkritischen Wasser untersucht. Es ließen sich *Diels-Alder*-Produkte (Cyclohexenderivate), wie Limonen, nachweisen. Die Analyse des Produktgemisches ergab keinen Hinweis auf Hydratisierungsprodukte. Zusätzlich ließen sich durch Dehydrierung der Isoprenderivate entstandene aromatische Folgeprodukte nachweisen, wie das auch Korzenski und Kolis [1997] gelang, die bei Diels – Alder Reaktionen in nah- und überkritischen Wasser, die zur Bildung von Cyclohexenderivaten führten, die Bildung aromatischer Systeme (Benzolderivate) nachweisen konnten. Ihrer Meinung nach, begünstigen die Reaktionsbedingungen die Abgabe von zwei Äquivalenten H₂ und die Bildung eines aromatischen Systems, insbesondere in Gegenwart von oxidierenden Dienophilen, wie Benzochinon. Das Edukt Isopren war nur bei 410 °C und 250 bar in der untersuchten Reaktionslösung nachzuweisen, so dass bei den allen anderen Versuchen von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden kann. Das Auftreten des Eduktes bei höheren Temperaturen lässt auf eine Konkurrenzreaktion zwischen dem Zerfall des Terpenkohlenwasserstoffs in Isopren (Retro - Diels – Alder – Reaktion) und seiner Dehydrierung zu einem aromatischen Folgeprodukt schließen. Es konnten nur Spuren von Polyisopren gefunden werden, das durch die Polymerisation von Isopren entstanden ist. Korzenski und Kolis [1997] konnten nachweisen, dass Edukte, die in nah- und überkritischen Wasser Diels – Alder – Reaktionen zeigen, unter den gleichen Temperaturbedingungen, aber ohne Wasser als Lösungsmittel, keine Diels – Alder – Produkte bilden, sondern eher zur Polymerisation neigen. Reaktionen in Wasser unter 280 °C führten zu keiner Reaktion. Es ist davon auszugehen, dass die

Reaktionslösung unter nah- und überkritischen Bedingungen einphasig vorgelegen hat. Durch die Einphasigkeit wird die Bildung von Diels – Alder Produkten begünstigt und die Polymerisation verhindert.

6.2 Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol

Die Dehydratisierung von 1,2 –Propandiol wurde in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C und in einem Druckbereich zwischen 23 und 35 MPa untersucht. Die Verweilzeit wurde zwischen 20 und 280 s variiert. Die Bruttoreaktionsgleichung kann wie folgt dargestellt werden:



Die Auswertung der Versuche zur Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol in nah- und überkritischem Wasser zeigte, dass hauptsächlich Propanal gebildet wird. Daneben konnten in Spuren Allylalkohol und Aceton nachgewiesen werden. Das Entstehen von Propylenoxid als Zwischenstufe ließ sich nicht nachweisen. Für die Kinetik bezüglich des Eduktes 1,2 – Propandiol ergab sich eine Reaktionsordnung von eins:

$$r_v = -\frac{dc_{\text{POH}}}{dt} = k \cdot c_{\text{POH}} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Die Integration der obigen Gleichung führt zu Gleichung 6.2, welche den zeitabhängigen Konzentrationsverlauf des 1,2 - Propandiols wiedergibt:

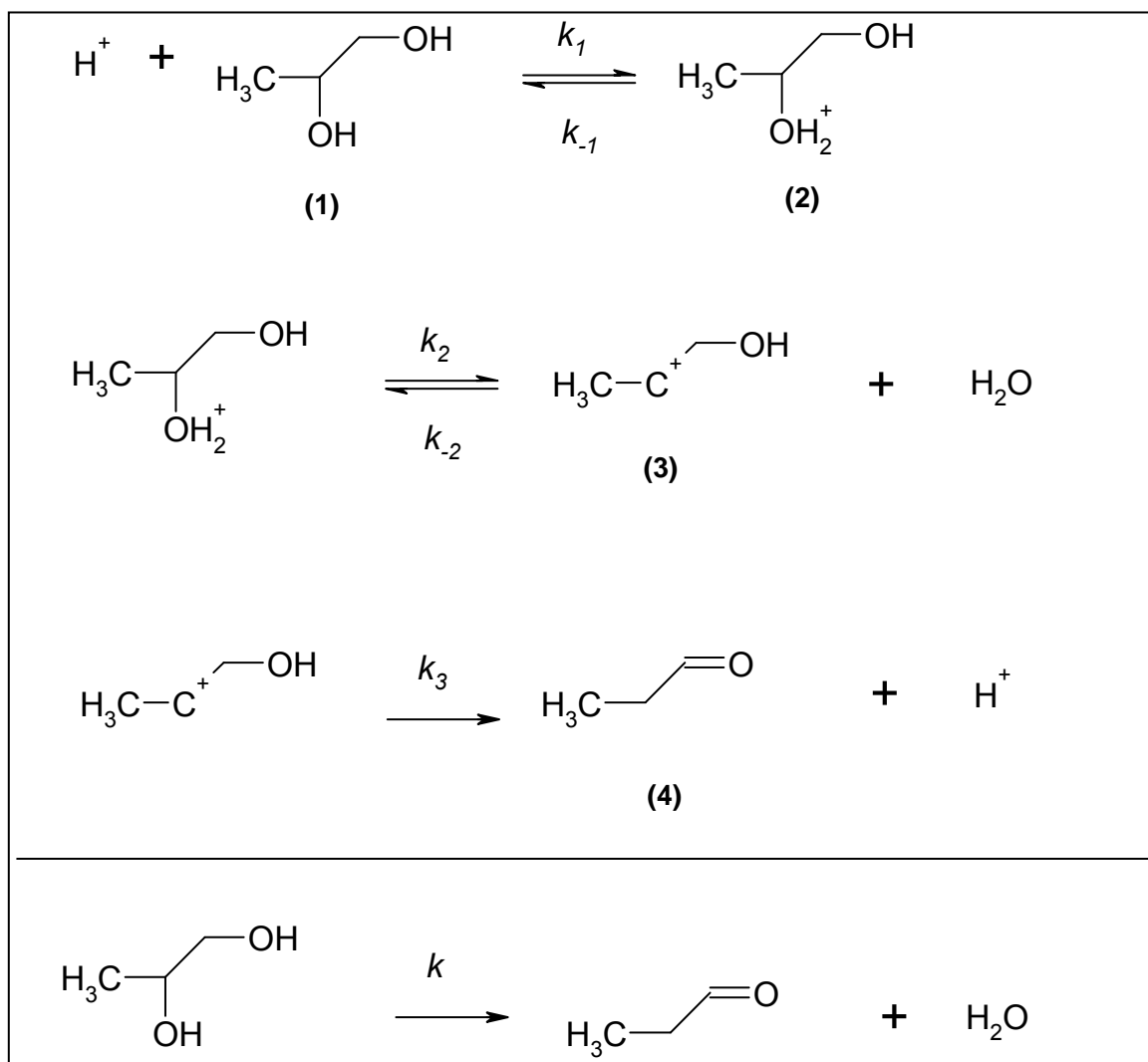
$$C_e = C_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol kann durch einen Auftragung von $\ln(C_e/C_0)$ gegen die Verweilzeit τ aus der Steigung der linearen Anpassung ermittelt werden. Die unter nah- und überkritischen Bedingungen ermittelten Daten entsprechen den Ergebnissen von

Herlihy et al. [Herlihy 1981], der die Dehydratisierung und anschließende Pinacolumlagerung von 1,2 – Propandiol in einem Temperaturbereich zwischen 35 und 85 °C unter Einsatz von 1 M und 4 M HClO₄ untersuchte.

Das Ergebnis der Produktanalyse lässt den Schluss zu, dass eine Hydridwanderung vom primären zum sekundären Kohlenstoff stattfindet und die Bildung des Propanals begünstigt, während nur in geringem Maß der umgekehrte Weg beschritten wird. Bei der Reaktion muss sich hauptsächlich das stabilere sekundäre Carbokation als Zwischenstufe gebildet haben. Im anderen Fall, d.h. bei vorwiegender Bildung des instabileren primären Carbokations hätte Aceton als Hauptprodukt entstehen müssen. Gegen diesen Weg spricht auch das Fehlen von Aldolprodukten, die bei Beschreiten dieses Reaktionsweges als Folgeprodukte hätten auftreten müssen. Da nur Spuren von Allylalkohol nachgewiesen werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass das sekundäre Carbokation sich nahezu vollständig umlagert (Pinacolumlagerung) und durch Abspaltung eines Protons Propanal bildet. Für die Reaktion kann nach Herlihy [Herlihy 1981] der folgende Mechanismus angenommen werden, der in Anlehnung an den in Kapitel 3.8.1. dargestellten allgemeinen Mechanismus für die Pinacolumlagerung aufgestellt wurde. Im ersten Schritt, in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht, wird das 1,2 – Propandiol **(1)** protoniert. Im zweiten Schritt wird unter Bildung eines Carbeniumions **(3)** Wasser abgespalten. Auch hier wird von einer schnellen Gleichgewichtseinstellung ausgegangen. Nach einer 1,2 – Hydridshift und Abgabe eines Protons bildet sich Propanal **(4)**. Dieser Schritt wird als langsamster angesehen und ist somit geschwindigkeitsbestimmend. Die Bildung eines Epoxides aus dem Carbeniumion **(3)** durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms oder die Abspaltung eines Protons unter Bildung des Allylalkohols, wurden nicht in Betracht gezogen, da wie schon oben beschrieben kein Hinweis auf die Bildung eines Epoxides vorliegt und Allylalkohol nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich wurde angenommen, dass das Propanal keine Rück- oder Folgereaktion zeigt. Für die Bildung des Propanals wird folgender Ansatz gemacht:

$$r_v = \frac{dc_4}{dt} = k_3 \cdot c_3 \quad (\text{Gl. 6-3})$$



Schema 6-1: Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von 1,2-Propandiol und anschließender Pinacolumlagerung unter Bildung von Propanal.

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom eingesetzten Edukt, dem 1,2- Propandiol darzustellen, wird davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtseinstellung im zweiten Schritt sehr viel schneller abläuft, als die Bildung von Propanal im dritten Schritt:

$$k_2 + k_{-2} \gg k_3$$

Die Bildung von Propanal wird als eine Reaktion mit „vorgelagertem Gleichgewicht“ behandelt. [Homann, 1975]

Daraus ergibt sich näherungsweise der folgende Ausdruck für die Konzentration von **(3)** in Abhängigkeit von **(2)**:

$$c_3 = \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot c_2 = K_2 \cdot c_2 \quad (\text{Gl. 6-4})$$

Das protonierte 1,2 - Propandiol wird, wie oben schon beschrieben, in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht gebildet, dessen Gleichgewichtskonstante K_1 nach Gl. 6-5 definiert ist zu:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_2}{c_1 \cdot c_{H^+}} \quad (\text{Gl. 6-5})$$

Für die Konzentration von **(2)** ergibt sich dann:

$$c_2 = K_1 \cdot c_{H^+} \cdot c_1 \quad (\text{Gl. 6-6})$$

Mit

$$c_{H^+} = \sqrt{K_w} \quad (\text{Gl. 6-7})$$

folgt daraus

$$c_2 = K_1 \cdot \sqrt{K_w} \cdot c_1 \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Für die Konzentration von **(3)** erhält man aus Kombination von (Gl. 6-4) und (Gl. 6.8) den folgenden Ausdruck:

$$c_3 = K_2 \cdot c_2 = K_2 \cdot K_1 \cdot \sqrt{K_w} \cdot c_1 \quad (\text{Gl. 6-9})$$

Durch Einsetzen von Gl. 6-9 in Gl. 6-3 ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu:

$$r_v = \frac{dc_4}{dt} = k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot \sqrt{K_w} \cdot c_1 \quad (\text{Gl. 6-10})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von dem Ionenprodukt des Wassers, den Gleichgewichtskonstanten (K_1 und K_2) und der Geschwindigkeitskonstanten (k_3) abhängig.

6.2.1 Temperatureinfluss

Bei allen untersuchten Reaktionsdrücken konnte ein Ansteigen des Umsatzes von 1,2 - Propandiol im Temperaturbereich zwischen 300 und 380 °C mit steigender Temperatur beobachtet werden. Die Umsatzmaxima wurden bei 380 °C erreicht. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 °C führte zum Absinken der Umsätze.

Es liegt nahe die Versuchsergebnisse durch den direkten Einfluss der Hydroniumionenkonzentration der Reaktionslösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären, so ist für die Protonierung des 1,2 – Propandiols, dem ersten Schritt des Reaktionsmechanismus, die Anwesenheit von Protonen bzw. Hydroniumionen notwendig. Bei Betrachtung des K_w – Wertes von Wasser bei 25 MPa in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 6.1) lässt sich eine Korrelation zwischen den erzielten Umsätzen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen, einer konstanten Verweilzeit von 75 s und den zugehörigen K_w – Werten feststellen. Mit steigender Temperatur nimmt die Autoprotolyse von Wasser zu, um dann oberhalb des kritischen Punktes stark abzufallen. Gerade im Bereich des größten Gradienten - im Abfall des K_w -Wertes – ist auch eine starke Abnahme des Umsatzes zu beobachten. Wie aus Abbildung 6.2 ersichtlich, wird erst mit steigender Dichte, d.h. erhöhtem Druck wieder eine verstärkte Autoprotolyse begünstigt. Diese Abhängigkeit kann als Erklärung dafür dienen, dass der Umsatzabfall zwischen 380 und 400 °C mit steigendem Druck geringer wird, sich also das Umsatzmaximum leicht zu höheren Temperaturen hin verschiebt.

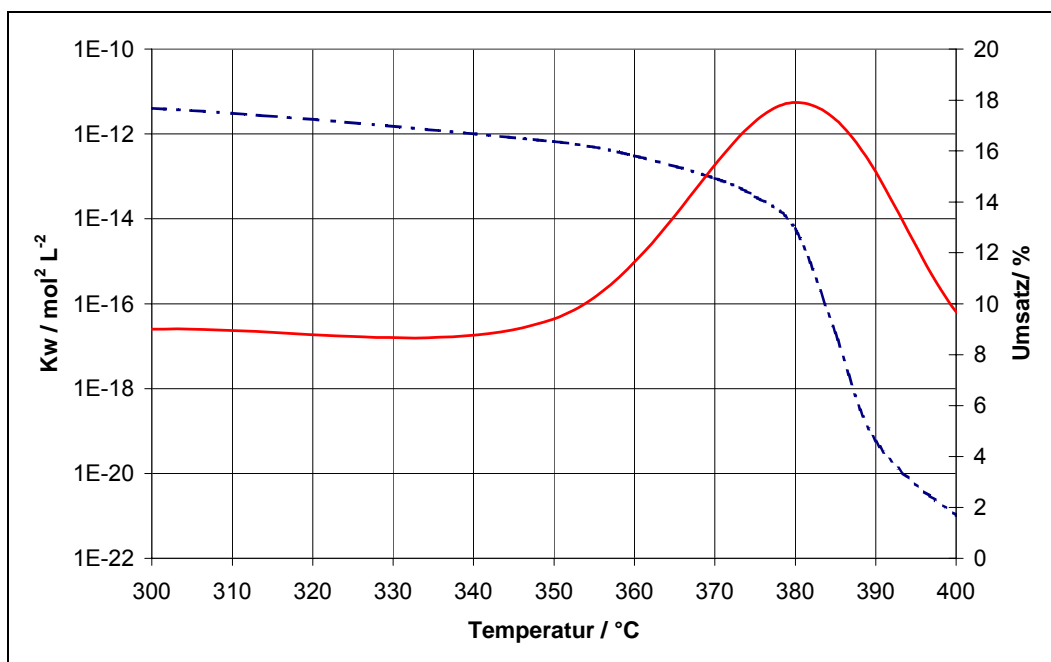


Abb. 6.1: Auftragung des K_w -Wertes von Wasser und des Umsatzes von 1,2 – Propandiol bei 25 MPa und einer Verweilzeit von 75 s gegen die Temperatur. Gestrichelte Linie – K_w -Wert, rote Linie – Umsatz.

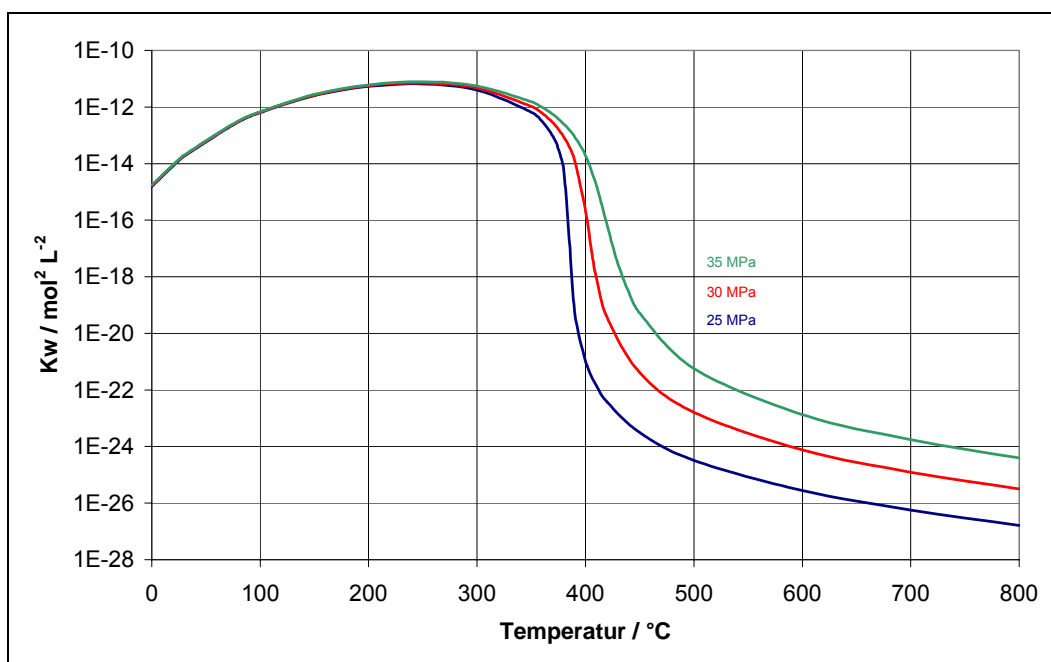


Abb. 6.2: Auftragung des K_w -Wertes von Wasser bei verschiedenen Drücken gegen die Temperatur.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A mussten die durch die lineare Anpassung gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten k verwendet werden, da nur so ein Vergleich mit den Literaturdaten möglich ist. Die Aktivierungsenergie E_A wurde nach Arrhenius mit einer Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ aus der sich ergebenden Steigung berechnet.

Durch die Bestimmung der Achsenabschnitte wurden die Stoßfaktoren bestimmt. Die Aktivierungsenergie E_A konnte nur im Temperaturbereich zwischen 300 und 380 °C berechnet werden, da die Werte der Geschwindigkeitskonstanten nur in diesem Bereich zunahmen. In Abb. 6.3 ist die Arrheniusauftragung der Versuchswerte wiedergegeben.

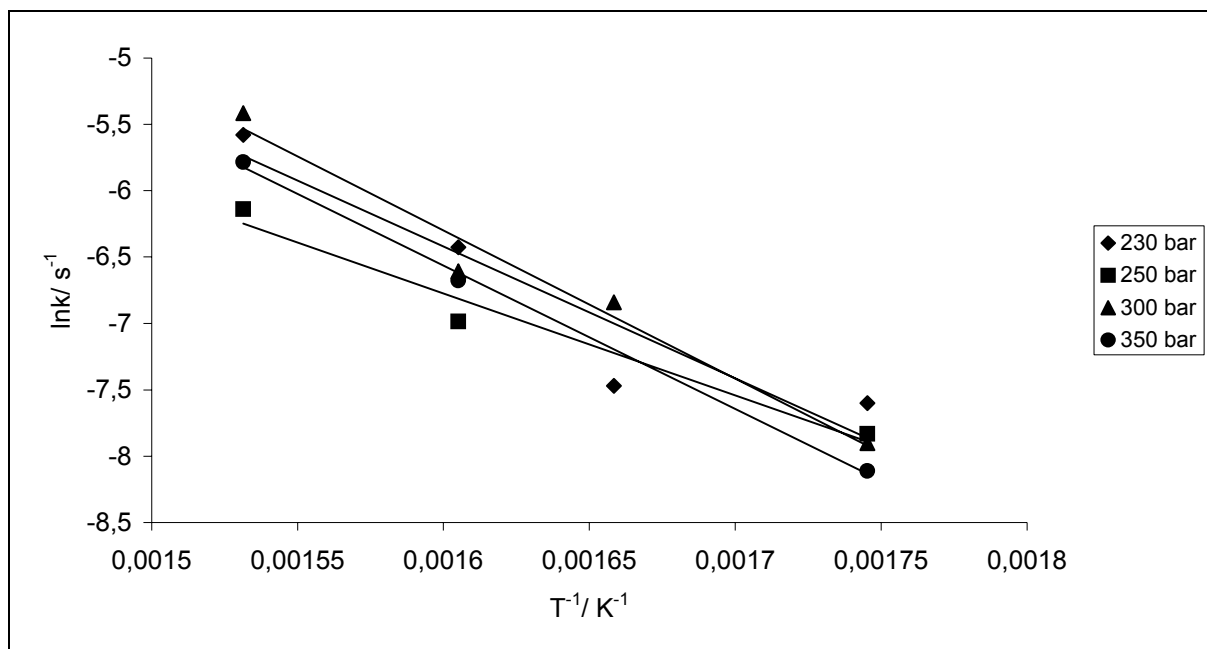


Abb. 6.3: Arrhenius - Auftragung der Dehydratisierung von 1,2-Propanediol und anschließende Pinacolumlagerung zu Propanal bei verschiedenen Reaktionsdrücken.

Eine einheitliche Tendenz bei den Aktivierungsenergien ist nicht festzustellen. Bei 25 MPa wurde ein Wert von 64 kJ mol^{-1} festgestellt. Die Werte der ermittelten Aktivierungsenergien bei 23, 30 und 35 MPa bewegten sich zwischen 80 und 100 kJ mol^{-1} . Herlihy [Herlihy 1981] gibt für die Aktivierungsenergien der Dehydratisierung und anschließende Pinacolumlagerung von 1,2 – Propandiol in einem Temperaturbereich zwischen 35 und 85 °C unter Einsatz von 1 M HClO_4 einen Wert von 153 kJ mol^{-1} . Die Aktivierungsenergie bei einem Druck von 23 MPa liegt um ca. 20 kJ mol^{-1} höher als bei 25 MPa. Als Ursache für den vergleichsweise hohen Wert

können etwaige Messfehler nicht ausgeschlossen werden, da sich gerade im Bereich um den kritischen Druck kleinste Schwankungen der Reaktionsparameter Druck und Temperatur auf die Messgenauigkeit auswirken.

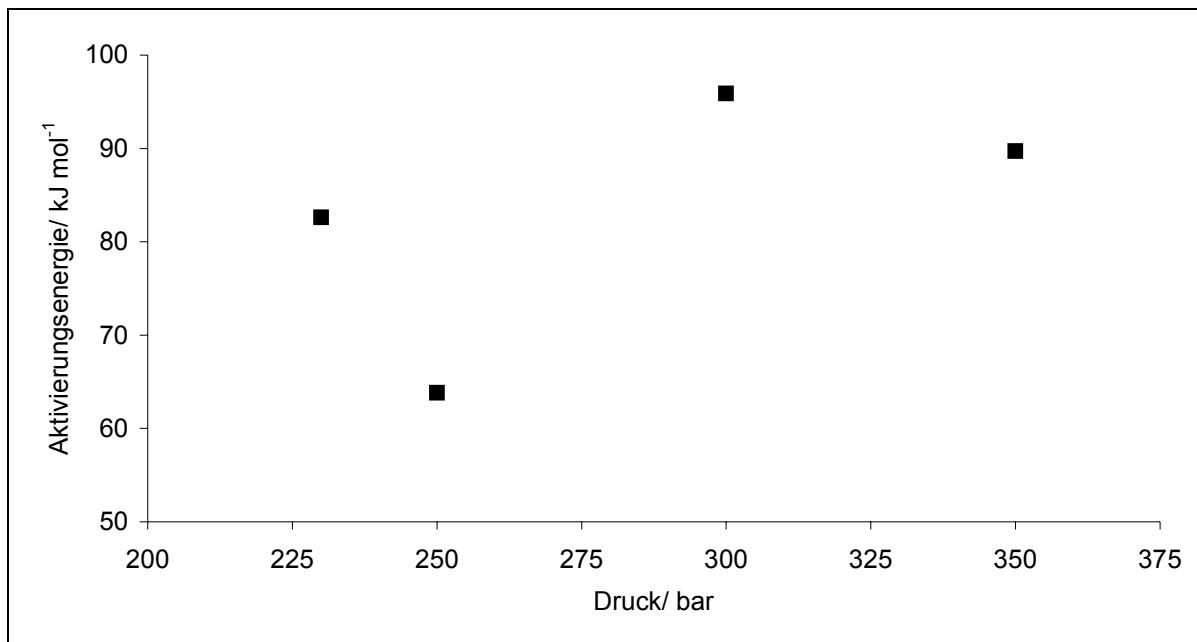


Abb. 6.4: Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von 300 bis 380 °C

6.2.2 Der Dichte- und Druckeinfluss

Die Dichte lässt sich gerade in SCW sehr leicht durch die Parameter Temperatur und Druck einstellen. Eine Dichteänderung des Reaktionsmediums im SCW beeinflusst, wie schon in Kapitel 3 geschildert verschiedene Stoffeigenschaften wie das Ionenprodukt des Wassers K_w und die relative Dielektrizitätskonstante ϵ usw., die ihrerseits den Verlauf der Reaktion beeinflussen können. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C nimmt die Dichte des Reaktionsmediums von 743,3 kg m⁻³ auf 166,63 kg m⁻³ ab. Ausgehend von der einfachen Stoßtheorie, kann eine größere Dichte, bedingt durch die damit proportional angestiegene Teilchenzahl pro Volumeneinheit, zu einer größeren Reaktionswahrscheinlichkeit und damit zu einem erhöhten Umsatz führen. Im Temperaturbereich bis 380°C steigen die gemessenen Umsätze an, obwohl die Dichte von 743,3 kg m⁻³ auf 450,0 kg m⁻³ abnimmt.

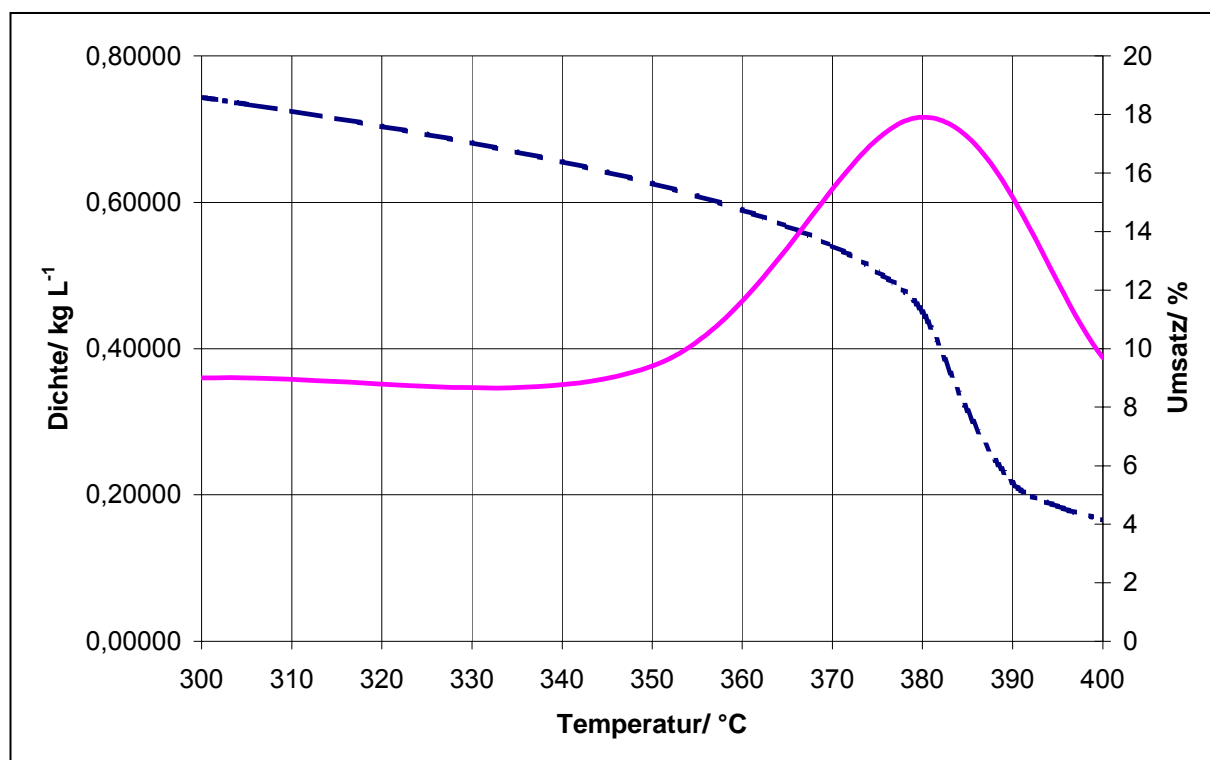


Abb. 6.5: Auftragung der Dichte von Wassers und des Umsatzes von 1,2 – Propandiol bei 25 MPa und einer Verweilzeit von 75 s gegen die Temperatur. Gestrichelte Linie – Dichte, lila Linie- Umsatz.

Erst bei einem Temperaturanstieg auf 400 °C und einem damit verbundenen signifikanten Absinken der Dichte auf $166,63 \text{ kg m}^{-3}$ gehen die Umsätze zurück. Die Ergebnisse zeigen, dass im unter- und nahkritischen Bereich der Dichteeffekt keine Rolle spielt. Hier ist der Einfluss des Temperatureffektes größer. Im überkritischen Bereich führt die geringe Dichte zum Rückgang der Umsätze; der Dichteeffekt überwiegt hier gegenüber dem Temperatureffekt.

Bei allen Versuchsreihen ließ sich im unterkritischen Bereich nur eine geringe Druckabhängigkeit der Reaktion feststellen. Im nah- und überkritischen Bereich stiegen die Umsätze in Abhängigkeit vom eingestellten Reaktionsdruck stark an; das Maximum wurde mit 50 % bei 380 °C einem Druck von 300 bar und einer mittleren Verweilzeit von 150 s erreicht. Beim Übergang zu einer Reaktionstemperatur von 400 °C gingen die Umsätze insgesamt wieder etwas zurück. Die Umsatzkurven der Drücke 30 und 35 MPa lagen höher als die Umsatzkurven der Drücke 23 und 25 MPa. Eine Erklärung für den Anstieg der Umsätze kann hier die Druckabhängigkeit des K_w – Wertes liefern. Wie der Vergleich der Kurvenverläufe bei unterschiedlichen Drücken in Abbildung 6.2 zeigt, lässt sich mit steigendem Druck im nah- und

überkritischen Temperaturbereich ein proportionales Ansteigen des K_w – Wertes feststellen, während bei unterkritischen Temperaturen die Kurvenverläufe nahezu identisch sind und somit in diesem Bereich von einer Druckunabhängigkeit des K_w – Wertes ausgegangen werden kann. Der schon geschilderte Einfluss der Hydroniumionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat im nah- und überkritischen Bereich mit steigendem Druck ein Ansteigen des Umsatzes zur Folge, während im unterkritischen Bereich der Umsatz druckunabhängig ist.

Über den Geschwindigkeitskoeffizienten k übt der Druck einen indirekten Einfluss auf den Ablauf einer Reaktion aus. Dieser so genannte „kinetische Druckeffekt“ steht im formalen Zusammenhang mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger . Mit Hilfe der Auftragung von $\ln k$ gegen den Druck unter isothermen Bedingungen, konnten aus der Steigung der sich ergebenden Geraden die zugehörigen Aktivierungsvolumina ΔV^\ddagger ermittelt werden. Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter wurde die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k , ohne Berücksichtigung der Protonenkonzentration, verwendet. Die in Abschnitt 5.2.6 dargestellten Ergebnisse sind im Folgenden nochmals tabellarisch wiedergegeben.

Tab. 6.1: Aktivierungsvolumina im Druckbereich zwischen 23 und 35 MPa.

Temperatur/ °C	Aktivierungsvolumen/ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
300	176
350	10
380	- 43
400	- 129

Im unterkritischen Bereich haben die ermittelten Aktivierungsvolumina für die Bildung von Propanal aus 1,2 – Propandiol ein positives Vorzeichen und nehmen mit steigender Temperatur ab, während die Auswertung der Versuchsergebnisse für den überkritischen Bereich negative Werte für die Aktivierungsvolumina ergaben. Der Vorzeichenwechsel muss im Bereich von T_c eintreten. Dies führt dazu, dass im unterkritischen Bereich die Reaktion durch Druckerhöhung verlangsamt und im überkritischen Bereich beschleunigt wird. In Abb. 6.6 sind die Aktivierungsvolumina gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

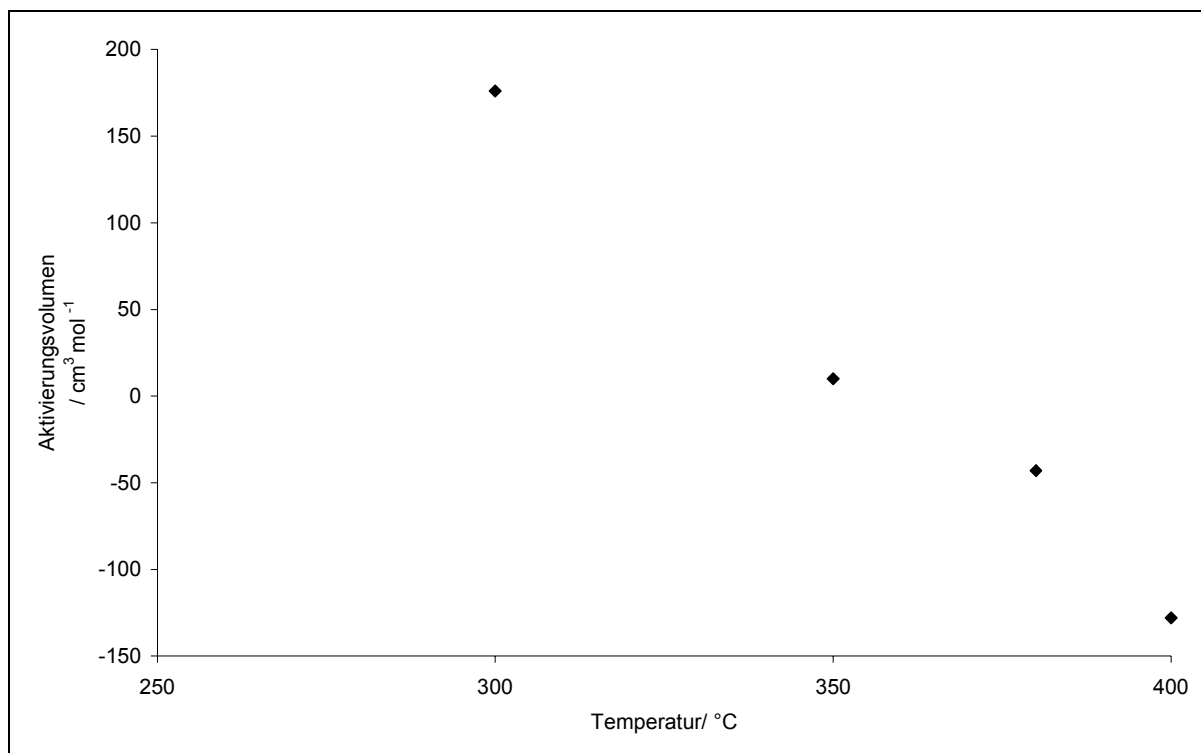


Abb. 6.6: Auftragung Aktivierungsvolumina gegen die Reaktionstemperatur

Das Aktivierungsvolumen besteht aus zwei Teilen, dem reaktionsspezifischen und dem solvensspezifischen Term. Der solvensspezifische Term kann aufgrund geringer Kompressibilität in der Flüssigphase vernachlässigt werden, während im überkritischen Bereich durch den steigenden Einfluss des solvensspezifischen Terms die Interpretation der Daten erschwert ist. Die Ergebnisse im nah- und unterkritischen Bereich lassen sich erklären, wenn man die Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol und die anschließende Pinacolumlagerung zum Propanal als unimolekulare Dissoziation mit anschließender Umlagerung interpretiert, wobei der Beitrag der Dehydratisierung zum Aktivierungsvolumen wesentlich größer ist, so dass in der Summe ein positives Aktivierungsvolumen zustande kommt. Nach Whalley [Whalley 1966] nehmen Aktivierungsvolumen von unimolekularen Reaktionen leicht positive Werte ein. Tatsächlich wurden für 300 und 350 °C positive Werte ermittelt, welche aber tendenziell etwas zu hoch liegen. Die leicht negativen Werte für das Aktivierungsvolumen im überkritischen Bereich lassen sich kaum interpretieren, da im SCW neben Solvatationseffekten elektrostatische und andere Effekte eine Rolle spielen können, deren Quantifizierung teilweise unmöglich ist. In

der Literatur werden sowohl sehr hohe, als auch niedrige Aktivierungsvolumina im überkritischen Bereich beschrieben [Wu et al. 1991, Krammer 1998, Richter 2002].

6.2.3 Säureeinfluss

Zur Bestimmung des Einflusses der Hydroniumionenkonzentration auf den Verlauf der Dehydratisierung des 1,2 – Propandiols und die anschließende Pinacolumalgerung zum Propanal wurden Untersuchungen unter Zugabe einer schwach dissoziierten Brönsted – Säure (Essigsäure) mit einem Gehalt von 10 % (g g⁻¹) durchgeführt. Die in Abschnitt 5.2.3. dargestellten Umsatzverläufe zeigen, dass die Zugabe von Säure bei allen Versuchen zu einem starken Anstieg des Umsatze geführt hat, so stieg der Umsatz bei einer Reaktionstemperatur von 380 °C durch die Säurezugabe um mehr als das Vierfache an. Die Umsätze bei 400 °C liegen im Vergleich zu den Umsätzen bei 380 °C ungefähr gleich hoch. Dies unterstreicht den schon postulierten Einfluss der H⁺- Ionenkonzentration auf den Verlauf der Reaktion. Die Säurezugabe gleicht den niedrigen K_w - Wert des Wassers in diesem Bereich wieder aus. Die in Gl. 6-7 aufgestellten Vereinfachungen sind für die Betrachtung der Reaktion unter Säurezugabe nicht haltbar und müssen angepasst werden, was zu einer Modifizierung der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit führt. Die Essigsäure ist als schwache Brönsted – Säure nur schwach dissoziiert. In einer Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein; der pH - Wert ist abhängig von der Säurekonstante (K_A) des folgenden Protolysegleichgewichtes [Kunze 1986]:

$$K_A = \frac{c_{Ac} \cdot c_{H^+}}{c_{HAc}} \quad (\text{Gl. 6-11})$$

Für die Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure kann folgender Ansatz gemacht werden:

$$c_{HAc} = c_{HAc0} - c_{Ac} \quad (\text{Gl. 6-12})$$

Die zu Grunde liegende Reaktionsstöchiometrie der Säuredissoziation (äquimolare Mengen Acetationen und Wasserstoffionen) führt zu der Annahme, dass die Konzentrationen der Acetat und Wasserstoffionen gleichgesetzt werden können.

Zur Berechnung der Säurekonstante K_A der Essigsäure in nah- und überkritischem Wasser passte Oscarson [1988] die K_A -Werte der Essigsäuredissoziation mit Hilfe der folgenden Funktion an bisherige Messergebnisse im unterkritischen Bereich an:

$$\lg(K_A / \text{mol kg}^{-1}) = A - B \cdot \lg(T/K) - C/T + D \cdot T + E/T^2 \quad (\text{Gl. 6-13})$$

Gültigkeitsbereich von 250 bis 350 °C,

T in Kelvin, K_A in mol kg^{-1} , $A = 11\,416,87$; $B = -3\,944,675$; $C = -814,398$; $D = 1,2115$; $E = 64\,605\,000$.

Hierzu verwendete er Werte aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 250 bis 350 °C [Noyes 1907, Fisher 1972, MacInnes 1932]. Als nachteilig erweist sich, dass nur die Abhängigkeit der Säurekonstante von der Temperatur berücksichtigt wird. Druck- bzw. Dichteeffekte werden nicht berücksichtigt.

Kaul [Kaul 2000] kombinierte zur Berechnung der K_A -Werte im nah- und überkritischen Bereich die Gleichung 6-13 und die von Marshall [1981] aufgestellte Formel zur Berechnung der Autoprotolysekonstanten von Wasser (vgl. Gl. 3-2), da sie auch den Dichteeinfluss berücksichtigt. Aus der Kombination entstand die folgende Gleichung, welche sich aus einem temperaturabhängigen Term und einen temperatur- und dichteabhängigen Term zusammensetzt:

$$\lg K_A = A'' + B'' \lg T + C''/T + (D'' + E''/T) \cdot \lg \rho_w(T, p) \quad (\text{Gl. 6-14})$$

T in Kelvin; K_A in mol kg^{-1} ; $\rho_w(T, p)$ in g cm^{-3} nach [Haar 1980].

Zur Anpassung der Parameter wurde die Dichte von Wasser eingesetzt, da es sich bei den Reaktionslösungen um wässrige Lösungen von Essigsäure handelte. Als Startwerte für den temperaturabhängigen Term wurden die Parameter von Oscarson eingesetzt. Die Iterationen wurden mit dem Programm Microcal Origin 5.0 durchgeführt.

Die Anpassung ergab die folgenden Parameter für $T = 250$ bis 400 °C und $p = 10$ bis 40 MPa :

$$A'' = 213,53$$

$$B'' = -66,283$$

$$C'' = -1,431 \cdot 10^4\text{ K}$$

$$D'' = -72,13137$$

$$E'' = 3,817 \cdot 10^4\text{ K.}$$

Bei einer Eingangskonzentration von $0,1\text{ g g}^{-1}$, was einer Molalität von $1,67\text{ mol kg}^{-1}$ entspricht, ergeben sich für die pK_A die in Tabelle 6.2 dargestellten Werte. In Abbildung 6.7 sind die K_A – Werte im Vergleich zu den K_w – Werten gegen die Temperatur aufgetragen. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, dass bei allen Bedingungen die H^+ - Ionenkonzentration in der wässrigen Essigsäurelösung größer ist.

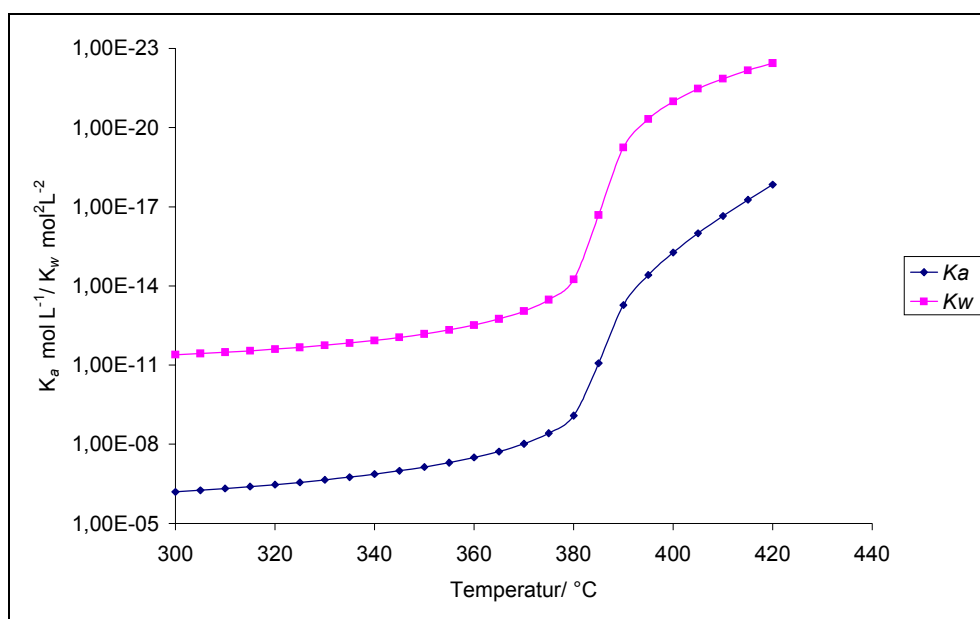


Abb. 6.7: Vergleichende Auftragung der K_A – Werte und der K_w - Werte gegen die Temperatur bei 250 bar.

Tab. 6-2. Werte des berechneten pK_A -Wertes von Essigsäure für verschiedene Temperaturen und Drücke.

Druck / MPa	Temperatur / °C	pK_A
25	300	6,14
	350	7,14
	380	9,09
	400	15,27

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zeigt, dass die Reaktion mit Säurezugabe schneller abläuft. Durch den Essigsäurezusatz werden bei allen Temperaturen höhere Umsatzgeschwindigkeiten erzielt. In Abb. 6-8 sind die Geschwindigkeitskonstanten k für die Reaktion bei 250 bar exemplarisch wiedergegeben.

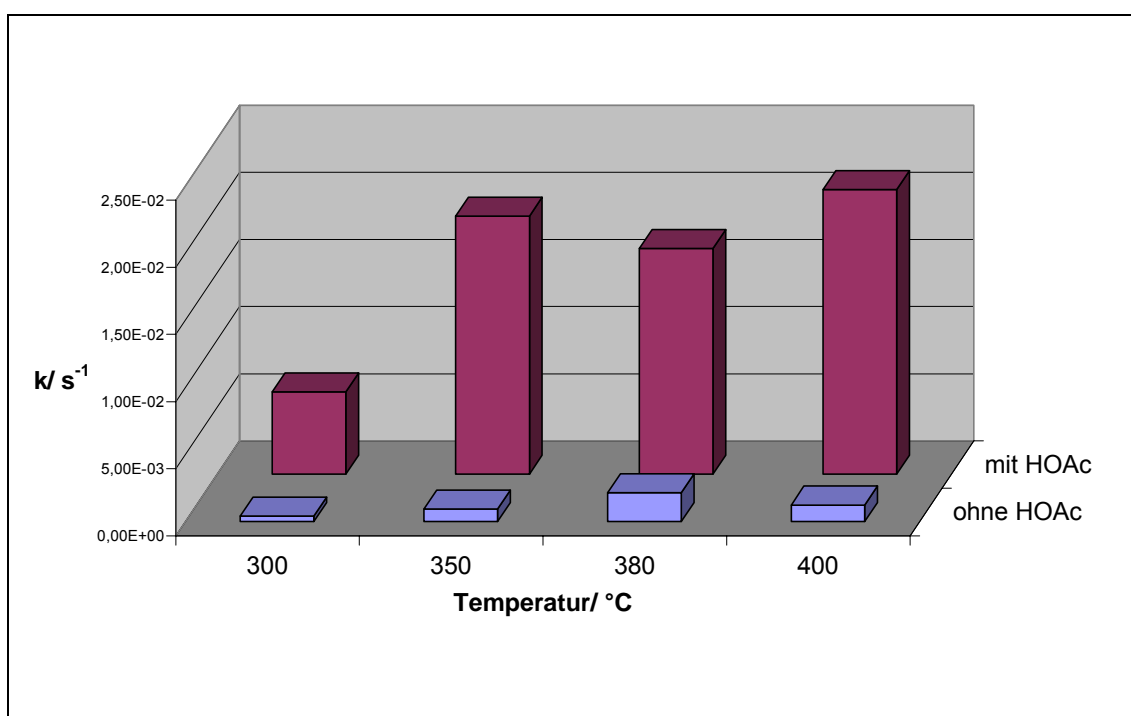


Abb 6.8: Vergleichende Auftragung der Gleichgewichtskonstanten k mit und ohne Säurezugabe gegen die Temperatur bei 250 bar.

Besonders bemerkenswert ist die Steigerung des k – Wertes bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C. Die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol beträgt mit Essigsäurezusatz nur noch 43 kJ mol⁻¹, während ohne Zusatz 63,8 kJ mol⁻¹ benötigt werden. Der positive Einfluss des Säurezusatzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der 1,2 - Propandioldehydratisierung sowohl im unterkritischen, als auch im überkritischen Temperaturbereich des Wassers deutet auf einen ionischen Reaktionsmechanismus hin.

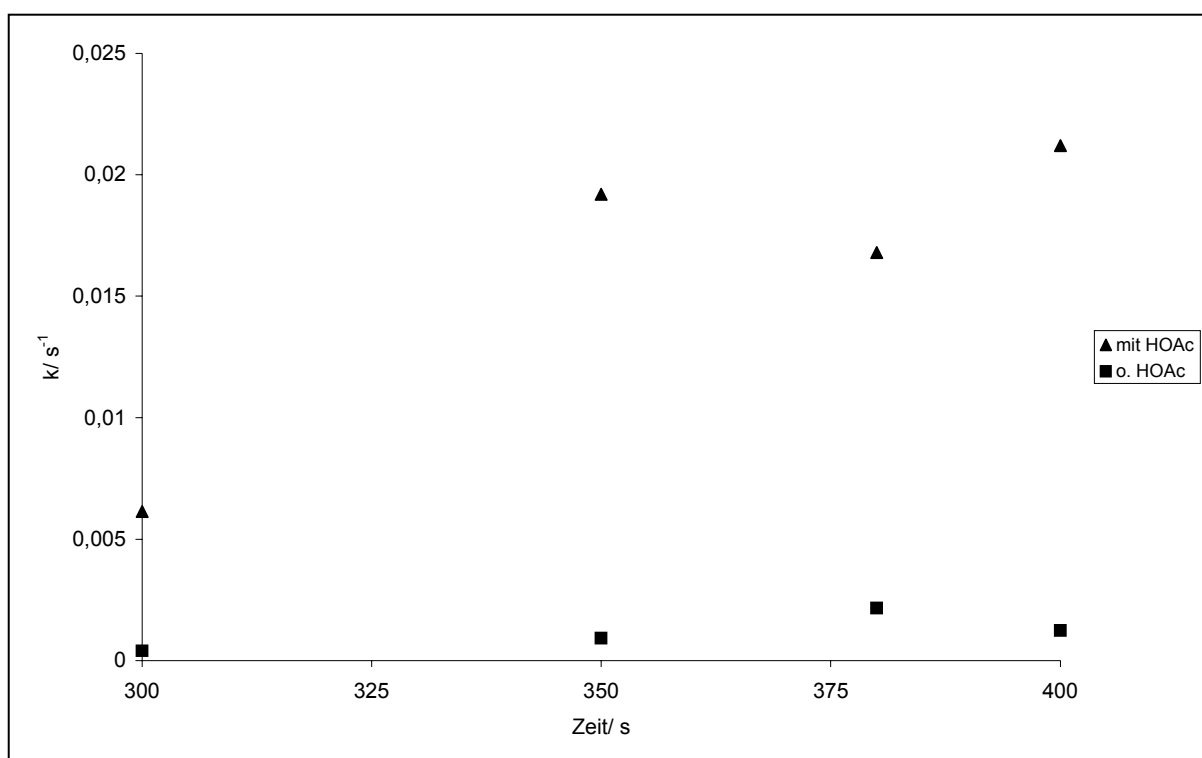
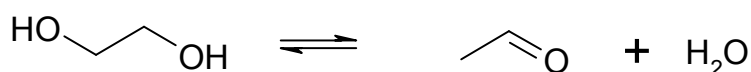


Abb.6.9: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten von Messreihen mit und ohne Essigsäurezugabe bei einem Reaktionsdruck von 25 MPa.

6.3 Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol

Die Dehydratisierung von 1,2 –Ethandiol wurde in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C und in einem Druckbereich zwischen 23 und 35 MPa untersucht. Die Verweilzeit wurde zwischen 20 und 280 s variiert. Die Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol mit anschließender Umlagerung kann mit folgender Bruttoreaktionsgleichung wiedergegeben werden:



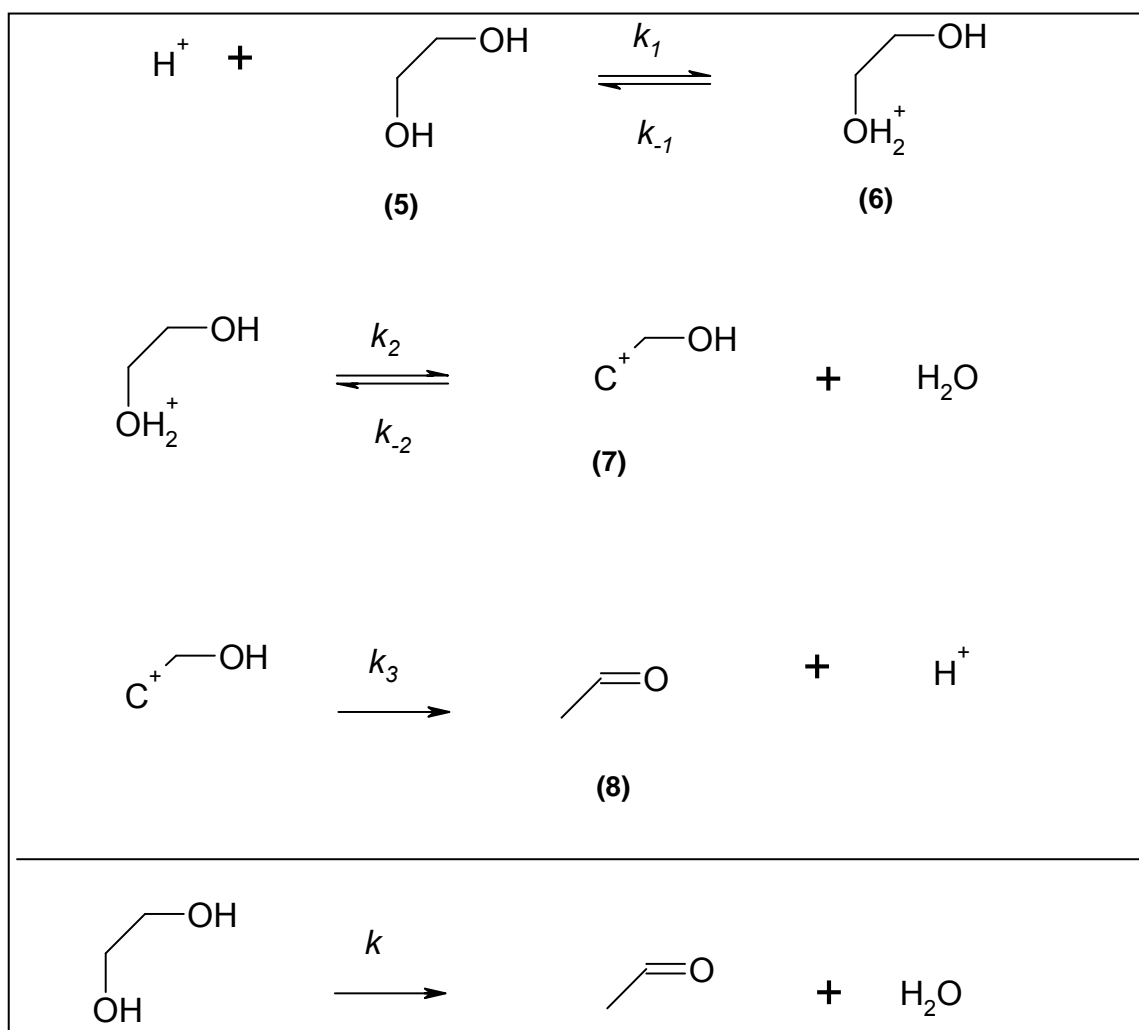
Neben Ethanal und 1,2 –Ethandiol konnten keine weiteren Verbindungen nachgewiesen werden. Bedingt durch die geringen Gasflüsse, war die Analyse der gasförmigen Produkte nicht möglich. Das Entstehen von Ethylenoxid als Zwischenstufe ließ sich nicht nachweisen. Die bei der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Ergebnisse decken sich, bezüglich des Hauptproduktes, mit den von Antal [1987] gemachten Stabilitätsuntersuchungen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle wiedergegeben werden:

Tab. 6.3: Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol bei 34,5 MPa der Untersuchung von Antal.

Ethandiol/ mol L ⁻¹	T/ °C	VWZ/ s	Katalysator	Umsatz/ %	Produktausbeute/ %	
					CH ₃ CHO	andere Produkte
0,5	385	31	-	5	-	18 % H ₂ , 9 % CO ₂ , 5 % C ₂ H ₄ , 2 % CO
0,5	385	22	0.005M H ₂ SO ₄	45	78	1,9 % H ₂ , 1,6 % CO ₂ , 0,7 % C ₂ H ₄ , 0,9 % CO
0,5	385	29	0.005M H ₂ SO ₄	49	82	1,9 % H ₂ , 1,4 % CO ₂ , 0,7 % C ₂ H ₄ , 0,8 % CO
0,5	385	45	0.005M H ₂ SO ₄	52	79	2 % H ₂ , 1,1 % CO ₂ , 1 % C ₂ H ₄ , 1,4 % CO

Für die Kinetik bezüglich des Eduktes 1,2 – Ethandiol ergab sich, wie auch bei der Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol, eine Reaktionsordnung von eins:

$$r_v = -\frac{dc_{\text{EtOH}}}{dt} = k \cdot c_{\text{EtOH}} \quad (\text{Gl. 6-15})$$



Schema 6-2: Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von 1,2 –Ethandiol und Bildung von Ethanal.

Für die Reaktion wird ein dem Mechanismus der Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol nahezu identischer Reaktionsmechanismus angenommen. Im ersten Schritt, in einem schnellen vor gelagerten Gleichgewicht, wird das 1,2 – Ethandiol (5) protoniert. Anschließend wird Wasser abgespalten, wobei sich das Carbeniumions (7) bildet. Nach Umlagerung und durch Abgabe eines Protons entsteht Ethanal (9).

Die Umlagerung (Hydridshift) bedingt eine Wanderung des kationischen Zentrums in Richtung des Sauerstoffatoms der Hydroxygruppe. Nach March [1992] erhöht sich die Stabilität eines Carbeniumions, wenn sich ein Heteroatom, das ein freies Elektronenpaar besitzt, in unmittelbarer Nachbarschaft zum kationischen Zentrum befindet und dieses durch Resonanz stabilisiert.

Ausgehend von dem folgenden Ansatz für die Bildung des Ethanals:

$$r_v = \frac{dc_8}{dt} = k_3 \cdot c_8 \quad (\text{Gl. 6-16})$$

lässt sich für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der 1,2-Ethandiolkonzentration die in Gl. 6-17 wiedergegebene Gleichung herleiten:

$$r_v = \frac{dc_8}{dt} = k_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot \sqrt{K_w} \cdot c_5 \quad (\text{Gl. 6-17})$$

Bei der Herleitung wurden die gleichen Annahmen gemacht wie bei der in 6.2 beschriebenen Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol. Die Vorversuche haben gezeigt, dass eine Dehydratisierung ohne Säurezugabe zu kaum messbaren Umsätzen führt. Daher muss ein Ausdruck gefunden werden, der die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration wiedergibt.

6.3.1 Säureeinfluss

Zur Bestimmung des Einflusses der Hydroniumionenkonzentration auf den Verlauf der Dehydratisierung des 1,2 – Ethandiols und die anschließende Pinacolumlagerung zum Ethanal wurden Untersuchungen unter Zugabe von Essigsäure mit einem Gehalt von 10 % (g g⁻¹) und von Schwefelsäure durchgeführt. Ohne Säurezugabe waren, wie unter 6.2 schon beschrieben, keine nennenswerten Umsätze festzustellen. Der Vergleich der Umsätze bei 350 und 380 °C und konstanter Verweilzeit zeigte im Vergleich zur Essigsäurezugabe bei der Schwefelsäurezugabe eine starke Umsatzerhöhung. Bei 350 °C, einem Druck von 25 MPa und einer Verweilzeit von ca. 95 s stieg der Umsatz von 13 % bei Essigsäurezugabe auf einen Umsatz von 73 % bei Schwefelsäurezugabe.

Zur Berechnung der Säurekonstante K_A der Essigsäure in nah- und überkritischem Wasser können wieder die in Abschnitt 6.2 dargestellten Anpassungen herangezogen werden. Ein Vergleich der in Abb. 6-9 exemplarisch wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten k zeigt, dass die Reaktion beim Übergang von Essigsäure- zu Schwefelsäurezugabe beschleunigt wird. Der positive Einfluss des Säurezusatzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit der 1,2 - Ethandioldehydratisierung sowohl im unterkritischen, als auch im überkritischen Temperaturbereich des Wassers deutet auf einen ionischen Reaktionsmechanismus hin.

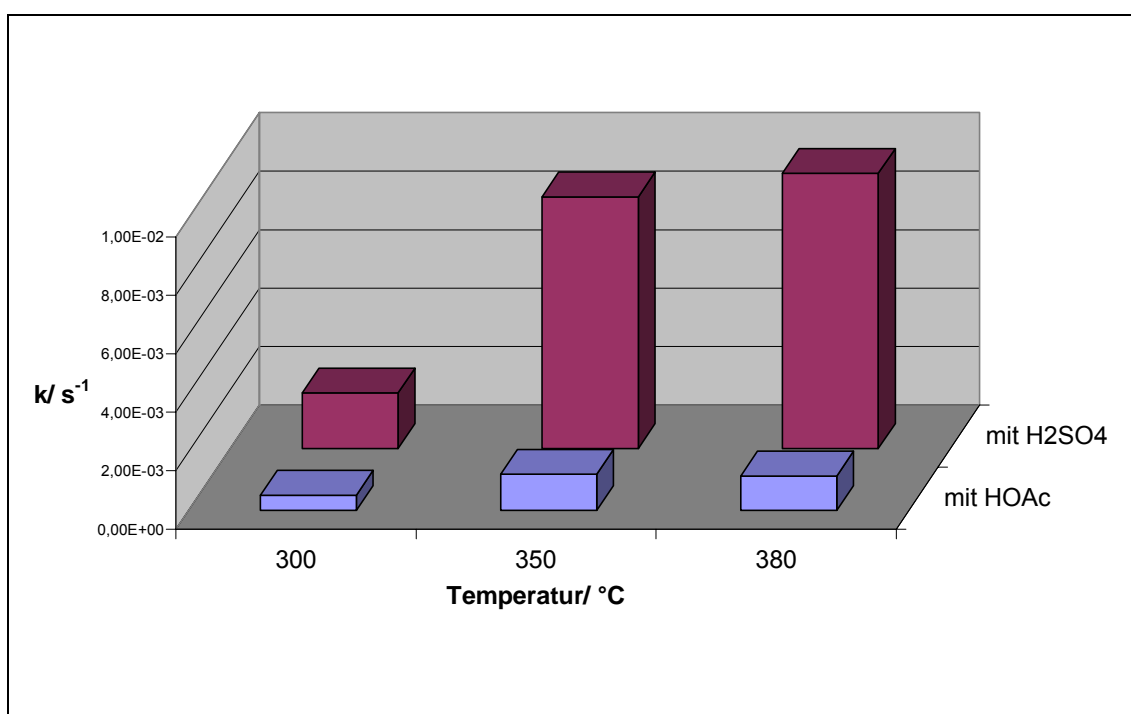


Abb. 6.10: Vergleichende Auftragung der Gleichgewichtskonstanten k mit Zugabe von Essigsäure und mit Zugabe von Schwefelsäure gegen die Temperatur bei 300 bar.

6.3.2 Temperatureinfluss

Bei Temperatursteigerung von 300 auf 380 °C konnten bei allen eingestellten Reaktionsdrücken Umsatzsteigerungen festgestellt werden. Eine weitere Temperaturerhöhung von 380 auf 400 °C führte bei 30 MPa und 35 MPa zu einem Rückgang der Umsätze, während bei 25 MPa die Umsätze nahezu konstant blieben.

Im Folgenden ist der Umsatz von 1,2 - Ethandiol unter Zugabe von Essigsäure als Funktion der Temperatur bei konstanter mittlerer Verweilzeit von ca. 75 Sekunden und einem Druck von 30 MPa dargestellt. Bei 380 °C geht die Umsatzkurve durch ein Maximum. Bei der Dehydratisierung von 1,2-Ethandiol bestätigt sich die in Abschnitt 6.2 gemachte Feststellung, dass die Hydroniumionenkonzentration der Reaktionslösung einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Dies lässt sich auch anhand des in Schema 6.2 dargestellten Reaktionsmechanismus begründen, denn für den ersten Schritt, die Dehydratisierung, ist die Anwesenheit von Protonen bzw. Hydroniumionen notwendig. Im Vergleich zur Dehydratisierung und Pinacolumlagerung von 1,2-Propandiol reicht aber die Konzentration, der durch die Autoprotolyse

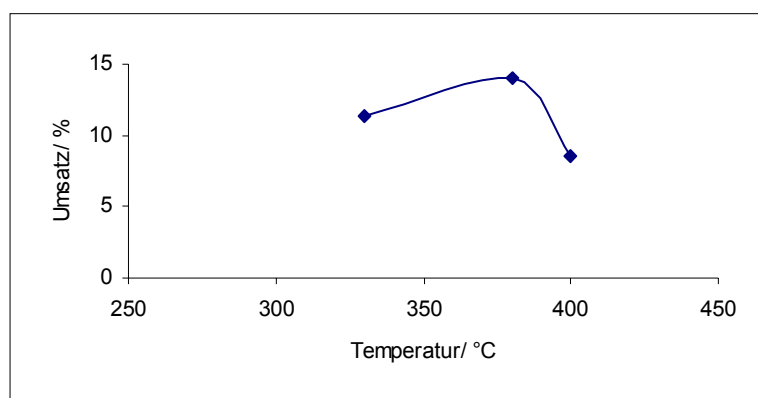


Abb. 6.11 : Umsatz von 1,2-Ethandiol als Funktion der Temperatur bei einer Verweilzeit von 75 s und 30 MPa.

gebildeten Hydroniumionen nicht aus um nennenswerte Umsätze zu erzielen.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des K_w -Wertes von Wasser und der Gleichgewichtskonstanten K_a für die Dissoziation von Essigsäure bei 250 bar (s. Abb. 6.7) zeigt, dass das Verhalten der beiden Kurven im nah- und überkritischen Bereich ähnlich ist. Bei Überschreiten des kritischen Punktes wird die Dissoziation der Essigsäure stark zurückgedrängt, so dass sie fast nur noch undissoziiert vorliegt und infolgedessen die Konzentration der Hydroniumionen abnimmt.

Im Bereich des größten Gradienten - im Abfall des K_a -Wertes – ist auch eine starke Abnahme des Umsatzes von 1,2-Ethandiol zu beobachten. Erst mit steigender Dichte, d.h. erhöhtem Druck wird die Dissoziation der Essigsäure wieder begünstigt ,

was zu einem Ansteigen der Hydroniumionenkonzentration führt. Die Umsatzmaxima werden mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen hin verschoben.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A wurden die durch die lineare Anpassung gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten k verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Abb. 6.12 dargestellt. Die Aktivierungsenergien E_A und die Stoßfaktoren wurden nach Arrhenius bestimmt. Eine Berechnung der E_A erfolgte nur im Temperaturbereich zwischen 300 und 380 °C, da die Werte der Geschwindigkeitskonstanten nur in diesem Bereich zunahmen.

Eine einheitliche Tendenz bei den Aktivierungsenergien ist nicht festzustellen. Bei 25 MPa wurde ein Wert von 44,5 kJ mol⁻¹ festgestellt. Bei 30 MPa ergab sich ein Wert für die Aktivierungsenergie von 33,3 kJ mol⁻¹ und bei 35 MPa ein Wert von 47,6 kJ mol⁻¹.

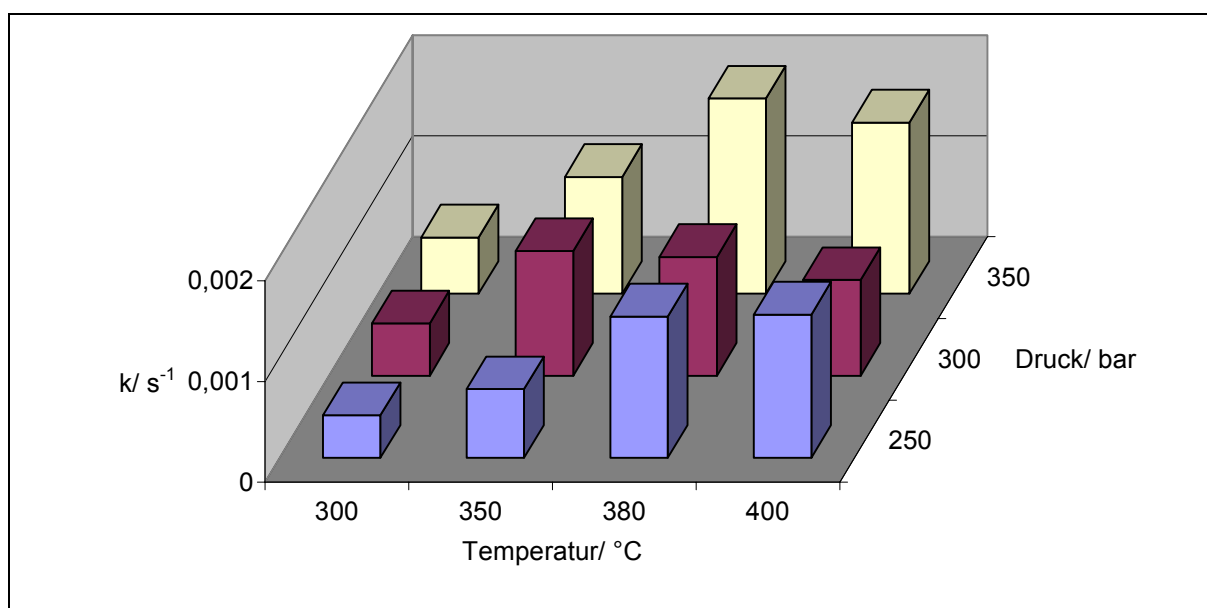


Abb. 6.12 : Vergleichende Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten(Essigsäurezugabe)

6.3.3 Der Dichte- und Druckeinfluss

Über die Parameter Temperatur und Druck lässt sich die Dichte, die ihrerseits starken Einfluss auf verschiedene Stoffeigenschaften hat, einstellen. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C sinkt die Dichte des

Reaktionsmediums um fast 78 % ab. Im Temperaturbereich bis 380 °C steigen die gemessenen Umsätze an, obwohl die Dichte von 743 auf 450 kg m⁻³ abnimmt. Bei einem Temperaturanstieg auf 400 °C, d.h. einem Absinken der Dichte auf 167 kg m⁻³ gehen die Umsätze merklich zurück. Im nah- und unterkritischen Bereich überwiegt

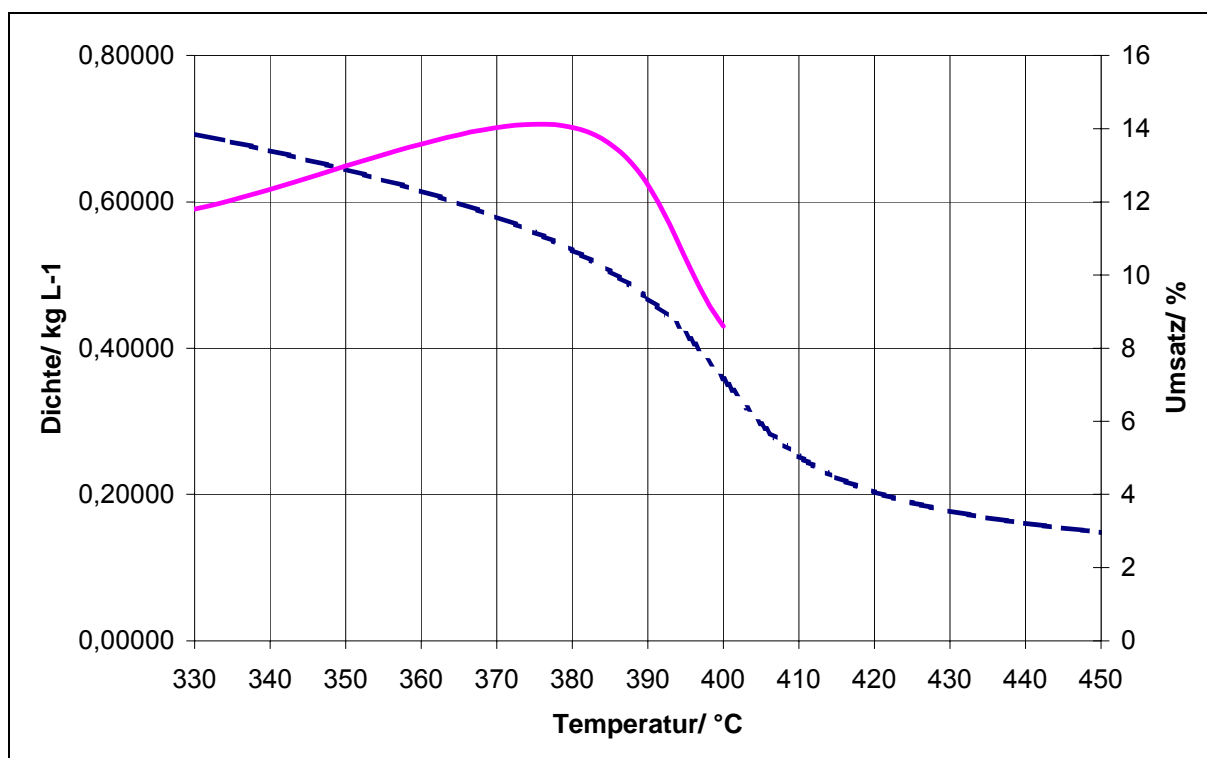


Abb. 6.13: Auftragung der Dichte von Wassers und des Umsatzes von 1,2 – Ethandiol bei 30 MPa und einer Verweilzeit von 75 s gegen die Temperatur. Gestrichelte Linie – Dichte, durchgezogene Linie- Umsatz.

der Temperatureffekt über den Druckeffekt, während sich die Verhältnisse im überkritischen Bereich umkehren und der Druckeffekt überwiegt, der dann das Absinken der Umsätze bedingt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C ließ sich keine Druckabhängigkeit feststellen. Die Umsatzkurven bei den verschiedenen Reaktionsdrücken (25, 30 MPa, 35 MPa) lagen eng beieinander, wobei Umsätze bis ca. 10 % erreicht wurden. Im Temperaturbereich zwischen 330 und 380 °C konnte ein proportionaler Anstieg zum eingestellten Druck beobachtet werden. Die gemessenen Umsätze bei 380 und 400 °C lagen bei allen eingestellten Drücken höher als die Umsätze bei 350 °C,

wobei sich das Umsatzmaximum zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Bei Zugabe von Essigsäure wurden Umsätze bis zu 30 % erreicht.

Für die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation der Essigsäure besteht eine ähnliche Druckabhängigkeit, wie für den K_w – Wert des Wassers. Mit steigendem Druck kommt es zu einem proportionalen Ansteigen des K_A – Wertes. Die Kurven werden zu höheren Temperaturen hin verschoben. Diese Druckabhängigkeit kann eine Erklärung für den beobachteten Anstieg der Umsätze bei Druckerhöhung liefern. Der schon geschilderte Einfluss der Hydroniumionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat im nah- und überkritischen Bereich mit steigendem Druck ein Ansteigen des Umsatzes zur Folge, während im unterkritischen Bereich der Umsatz druckunabhängig ist.

Aus der Auftragung von $\ln k$ gegen den Druck unter isothermen Bedingungen, konnten die zugehörigen Aktivierungsvolumina ΔV^\ddagger ermittelt werden. Die in Abschnitt 5.3.6 dargestellten Ergebnisse sind im Folgenden nochmals tabellarisch wiedergegeben.

Tab. 6.4: Aktivierungsvolumina im Druckbereich zwischen 25 und 35 MPa.

Temperatur/ °C	Aktivierungsvolumen/ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
300	-138
350	-275
380	-179
400	-129

Die ermittelten Aktivierungsvolumina zeigen keine eindeutige Richtung. Alle Aktivierungsvolumina sind negativ. Sowohl im unterkritischen, als auch im kritischen Bereich wird die Reaktion durch Druckerhöhung beschleunigt. Die Ergebnisse im nah- und unterkritischen Bereich lassen sich mit dem in Schema 6.2 vorgestellten Mechanismus nicht eindeutig erklären. Es ist anzunehmen, dass die Pinacolumlagerung (dritter Reaktionsschritt) zum Ethanal in der Summe ein negatives Aktivierungsvolumen liefert. Dies kann auftreten, wenn gleichzeitig Bindungen gebildet, andere gedehnt und gebrochen, da oft die Summe der

Volumenänderungen durch die Bindungsneubildung bestimmt werden, also ein negatives Aktivierungsvolumen auftritt. Allerdings bestehen keine Hinweise auf die Bildung einer epoxidischen Zwischenstufe. Die stark negativen Werte für das Aktivierungsvolumen im überkritischen Bereich lassen sich nicht eindeutig interpretieren, da im SCW, wie schon beschrieben, andere Einflüsse eine immer größere Rolle spielen können, deren Bestimmung nicht eindeutig möglich ist. Für Aktivierungsvolumina lassen sich in der Literatur sowohl sehr hohe, als auch niedrige Aktivierungsvolumina im überkritischen Bereich finden [Wu et al. 1991, Krammer 1998, Richter 2002].

6.4 Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol

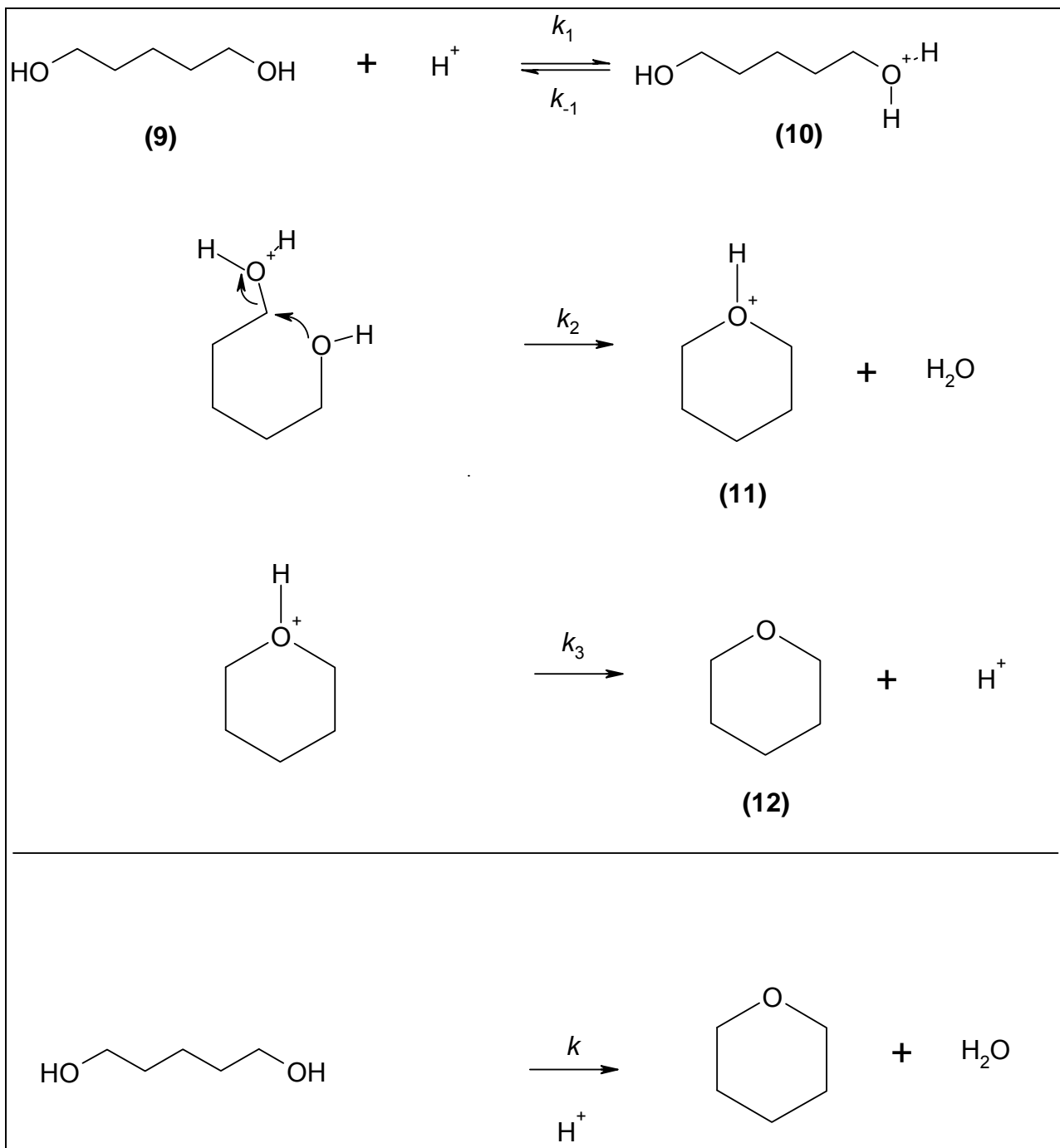
Die Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol wurde in einem Treibstrahlreaktor im Temperaturbereich zwischen 300 und 400 °C und bei Drücken von 25 und 30 MPa untersucht. Die Verweilzeit wurde zwischen 30 und 300 s variiert. Bei allen Versuchen musste Essigsäure (10 % (g g⁻¹)) zugesetzt werden. In den Proben wurden neben unumgesetzten 1,5-Pentandiol hauptsächlich Tetrahydropyran gefunden. Des Weiteren konnten vereinzelt geringe Mengen Penten-1-ol gefunden werden. Bedingt durch die geringen Gasflüsse, war die Analyse etwaiger gasförmiger Produkte nicht möglich.

Bei einem Reaktionsdruck von 250 bar konnte bei einer Temperaturerhöhung von 300 auf 380 °C eine Erhöhung des Umsatzes von 1,5-Pentandiol festgestellt werden. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 400 °C führte zu einem starken Rückgang des Umsatzes. Bei einem Reaktionsdruck von 300 bar durchgeführte Vergleichsmessungen bestätigten dieses Ergebnis; auch hier war bei einer Temperaturerhöhung von 380 °C auf 400 °C ein Umsatzrückgang zu beobachten.

Wie der Reaktionsmechanismus (Schema 3) zeigt, ist der Einfluss der Hydroniumionenkonzentration der Reaktionslösung auf die Reaktionsgeschwindigkeit groß, da für die Protonierung des 1,5 – Pentandiols die Anwesenheit von Protonen bzw. Hydroniumionen notwendig ist. Wie die Vorversuche gezeigt hatten, war hier die durch die Autoprotolyse des Wassers vorliegende natürliche Hydroniumionenkonzentration nicht ausreichend, um messbare Umsätze zu erzielen. Daher wurde Essigsäure als Katalysator eingesetzt.

Für die Kinetik bezüglich des Eduktes 1,5 – Pentandiol ergab sich eine Reaktionsordnung von eins:

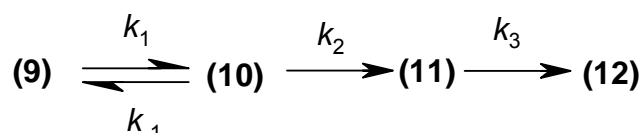
$$r_v = -\frac{\Delta c_{\text{PentOH}}}{\tau} = k \cdot c_{\text{PentOH}} \quad (\text{Gl. 6-19})$$



Schema 6-3: Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol.

Für einen Reaktionsdruck von 250 bar wurden eine Aktivierungsenergie von 89 kJ mol^{-1} und ein Stoßfaktor von 103 000 bestimmt. In der Literatur [Bouchoux, 1997] wird eine Aktivierungsenergie bei 1,013 bar von 57 kJ mol^{-1} angegeben,

In Anlehnung an den in der Literatur beschriebenen Reaktionsmechanismus für die Bildung zyklischer Ether [Molnar, 1981; Patai, 1980], wird für die untersuchte Reaktion der im Schema 3 dargestellte Mechanismus angenommen. Im ersten Schritt wird das Edukt 1,5 – Pentandiol **(9)** protoniert. Es bildet sich das 5 - Hydroxypentyloxoniumion **(10)**. Im anschließenden Schritt greift das nucleophile, nichtprotonierte Sauerstoffatom von **(10)** intramolekular das C 1 – Kohlenstoffatom von **(10)** an. Unter Abspaltung eines Wassermoleküls bildet sich **(11)**. Durch Abgabe eines Protons stabilisiert sich **(11)** und es bildet sich der zyklische Ether Tetrahydropyran **(12)**. Nach *Bartok und Molnar* [1981] ist davon auszugehen, dass der zweite Schritt konzertiert abläuft. Ein weiterer Hinweis für den konzertierten Ablauf ist das Fehlen von Tetrahydrofuranderivaten. Ihr Nachweis hätte die Annahme eines S_N1 – Mechanismus bedingt, wie er z.B. bei der Dehydratisierung von 1,6 – Hexandiol angenommen wird [Patai, 1980]. Hier bildet sich durch die Abspaltung eines Wassermoleküls zuerst ein primäres Carbokation, das sich in ein stabileres Sekundäres umlagert und erst so die Bildung eines Tetrahydrofuranderivates möglich macht. Für den in Schema 3 dargestellten Reaktionsmechanismus lässt sich folgendes kinetisches Modell aufstellen:



Unter der Voraussetzung, dass zur Zeit $\tau = 0$ die Konzentration der Stoffe $c_{10} = 0$, $c_{11} = 0$ und $c_{12} = 0$ sind, folgen aus dem kinetischen Modell ergeben sich die folgenden Bilanzgleichungen (Gl. 6.20 bis Gl. 6.23) für den kontinuierlichen Rührkesselreaktor:

$$\frac{c_9 - c_{9,0}}{\tau} = k_{-1}c_{10} - k_1c_9 \quad (\text{Gl. 6-20})$$

$$\frac{c_{10} - 0}{\tau} = k_1c_9 - k_{-1}c_{10} - k_2c_{10} \quad (\text{Gl. 6-21})$$

$$\frac{c_{11}-0}{\tau} = k_2 c_{10} - k_{11} c_{11} \quad (\text{Gl. 6-22})$$

$$\frac{c_{12}-0}{\tau} = k_3 c_{11} \quad (\text{Gl. 6-23})$$

Für das Gleichungssystem ergibt sich folgende Lösung:

$$c_{12} = \frac{k_1 k_2 k_3 c_{9,0} \tau^3}{(1 + k_3 \tau) [1 + (k_1 + k_{-1} + k_2) \tau - (k_1 k_{-1} - k_{-1} k_2 - k_2 k_1) \tau^2]} \quad (\text{Gl. 6-24})$$

Das Auftreten von 4 – Pentenol in geringen Mengen lässt sich bei Betrachtung des von Bouchoux [1997] aufgestellten Reaktionsschemas (Abb. 6.14) erklären.

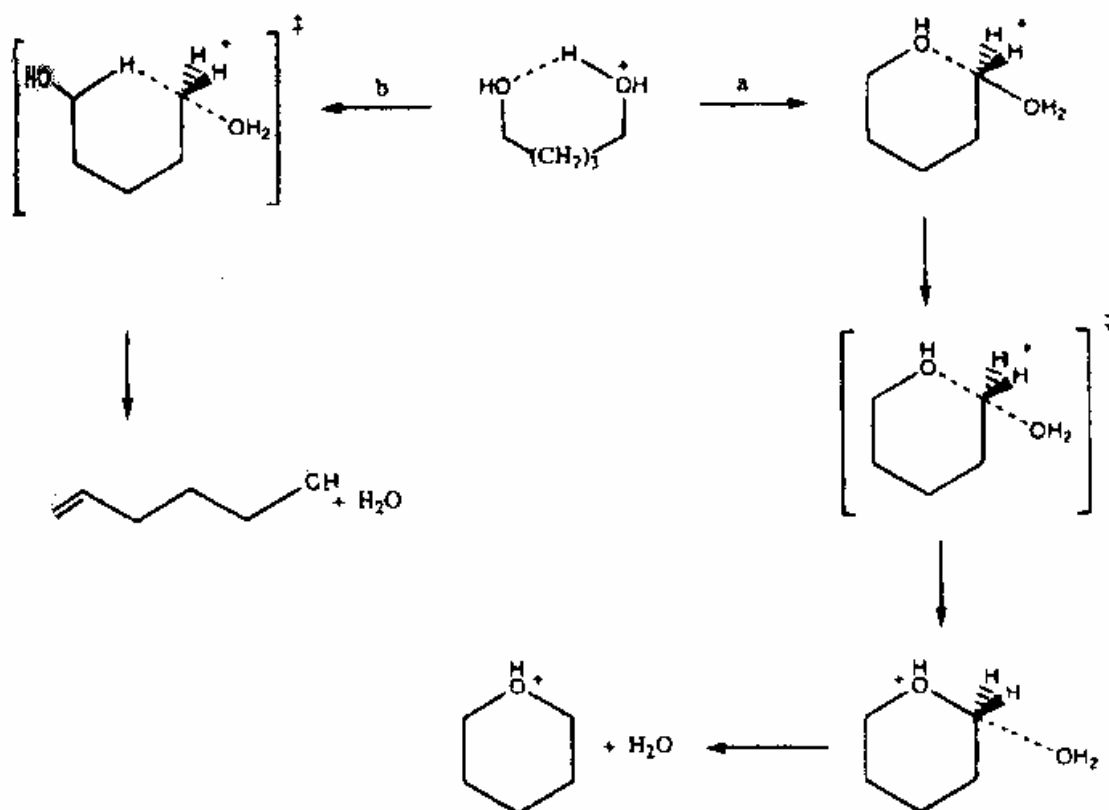


Abb. 6.14: Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol nach Bouchoux et al. [1997].

6.4.1 Der Dichte- und Druckeinfluss

Der Druckeinfluss wurde bei Reaktionsdrücken von 250 bar und 300 bar und zwei verschiedenen Temperatureinstellungen (380 °C und 400 °C) untersucht. Bei 380 °C zeigt ein Vergleich der Umsätze bei 250 bar und 300 bar, dass bei 250 bar die Umsatzkurve wesentlich schneller ansteigt und bei vergleichsweise kleinen Verweilzeiten hohe Umsatzwerte erreicht werden. Sowohl bei 25 MPa als auch bei 30 MPa konnte bei einem Übergang auf eine Reaktionstemperatur von 400 °C ein Absinken der Umsatzwerte im Vergleich zu den Werten bei 380 °C festgestellt werden. Hierbei liegen die erreichten Umsätze bei 300 bar höher als die Umsätze bei 250 bar.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen einer Reihe von Untersuchungen zur Abschätzung des Synthesepotenzials organischer Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser wurden in dieser Arbeit hauptsächlich Dehydratisierungen untersucht. Besonderes Interesse galt hierbei Reaktionen, die unter herkömmlichen Reaktionsbedingungen in Folge der Dehydratisierung polare Umlagerungen, wie die Pinacolumlagerung zeigen. Bei diesen Reaktionen konnten zum Teil die sauren bzw. basischen Eigenschaften des nahkritischen Wassers, als Katalysator für Dehydratisierungen, genutzt werden, so dass entgegen den herkömmlichen Reaktionsbedingungen (Zugabe von starken Mineralsäuren) teilweise auf Säurezugabe verzichtet werden konnte. Neben einer Reihe von Screeningversuchen wurden folgende Reaktionen näher untersucht:

- 1.) Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol und anschließende Pinacolumlagerung zu Propanal (im Strömungsrohr mit und ohne Zusatz von Essigsäure)
- 2.) Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol und anschließende Pinacolumlagerung zu Ethanal (im Strömungsrohr mit Zusatz von Essigsäure und Schwefelsäure)
- 3.) Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol unter Bildung des zyklischen Tetrahydropyrans (im Treibstrahlreaktor mit Zusatz von Essigsäure)

Zur Durchführung der Screeningversuche wurde eine diskontinuierlich arbeitende Versuchsanlage aufgebaut, die Reaktionen von unter Normalbedingungen flüssigen in nah- und überkritischem Wasser bei Drücken bis 50 MPa und Temperaturen bis 500 °C erlaubt. Die kinetischen Untersuchungen wurden zum Teil in einer vorhandenen Versuchsanlage für Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser durchgeführt. Das Herzstück dieser Anlage bildet ein austauschbarer Strömungsrohrreaktor, der je nach gewünschter Verweilzeit ausgetauscht werden konnte. Die Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol wurde in einem Treibstrahlreaktor durchgeführt. Flüssige Reaktionsprodukte wurden mittels GC-MS und HPLC analysiert. Etwaige auftretende Gasflüsse waren weder für eine quantitative noch für eine qualitative Analyse groß genug. Um die direkte gradientenfreie Aufgabe der wässrigen Proben in den Injektor des Gaschromatographen zu verbessern wurde dieser mit einer speziellen Probenaufgabetechnik mit Vorverdampfungssystem ausgestattet.

Das Umsatz-Verhalten aller Reaktionen wurde in Abhängigkeit von den Prozessparametern (Druck und Temperatur) bestimmt. Für die Dehydratisierungen wurden sofern dies möglich war Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina bestimmt. In einer Hochdrucksichtzelle wurden die Phasenübergänge binärer wässriger Mischungen der Edukte und Produkte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen untersucht und die zugehörigen Dichten bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktionslösung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen jederzeit homogen vorlag. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass bei diesen Systemen kein Stofftransportlimitierungen durch das Auftreten und Verschwinden von Phasengrenze auftreten.

Die Auswertung der Versuche zur Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol in nah- und überkritischem Wasser zeigte, dass via Pinacol - Umlagerung hauptsächlich Propanal gebildet wird. Daneben konnten in Spuren Allylalkohol und Aceton nachgewiesen werden. Das Entstehen von protoniertem Propylenoxid als Zwischenstufe ließ sich nicht nachweisen. Für die Kinetik bezüglich des Eduktes 1,2 – Propandiol ergab sich eine Reaktionsordnung von eins. Der Umsatz von 1,2 – Propandiol ist abhängig von den eingestellten Reaktionsbedingungen. Bei allen untersuchten Reaktionsdrücken konnte ein Ansteigen des Umsatzes von 1,2 – Propandiol im Temperaturbereich zwischen 300 und 380° C mit steigender

Temperatur beobachtet werden. Umsatzmaxima wurden bei 380 °C erreicht, während eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 °C zum Absinken der Umsätze führte.

Die Umsatzabhängigkeit von der Temperatur lässt sich durch die besonderen Eigenschaften von Wasser im nahkritischen Bereich erklären, denn hier kann das Wasser bedingt durch die verstärkte Autoprotolyse als saurer bzw. basischer Katalysator fungieren, während der Übergang zu überkritischen Bedingungen mit einem Rückgang der Autoprotolyse einhergeht. Der Zusatz von Essigsäure und die damit verbundene Erhöhung der Hydroniumionenkonzentration führt zu einem deutlichen Umsatzanstieg bei allen untersuchten Temperaturen. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 64 bis 100 kJ mol⁻¹. Die Aktivierungsvolumina im Druckbereich zwischen 23 und 35 MPa liegen zwischen 176 cm³ mol⁻¹ bei 300 °C und bei -129 cm³ mol⁻¹. Im unterkritischen Bereich haben die ermittelten Aktivierungsvolumina ein positives Vorzeichen und nehmen mit steigender Temperatur ab, während sie im überkritischen Bereich negative Werte annehmen.

Bei der Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol mit anschließender Umlagerung konnte nur Ethanal als Produkt nachgewiesen werden. Wie Vorversuche gezeigt haben, konnte bei dieser Reaktion nicht auf den Zusatz einer Säure (Essigsäure und Schwefelsäure) verzichtet werden. Das Entstehen von Ethylenoxid als Zwischenstufe ließ sich nicht nachweisen. Für die Kinetik bezüglich des Eduktes 1,2 – Ethandiol ergab sich, wie auch bei der Dehydratisierung von 1,2 – Propandiol, eine Reaktionsordnung von eins. Der Vergleich der Umsätze bei 350 und 380 °C und konstanter Verweilzeit zeigte im Vergleich zur Essigsäurezugabe bei der Schwefelsäurezugabe eine starke Umsatzerhöhung. Es wurden Aktivierungsenergien zwischen 33 kJ mol⁻¹ und 48 kJ mol⁻¹ festgestellt. Alle ermittelten Aktivierungsvolumina sind negativ und liegen zwischen -129 und -275 cm³ mol⁻¹.

Bei der Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol wurde Tetrahydropyran nachgewiesen. Des Weiteren konnten vereinzelt geringe Mengen Penten-1-ol gefunden werden. Tetrahydrofurerivate konnten nicht nachgewiesen werden. Für die Kinetik bezüglich des Eduktes 1,5 – Pentandiol ergab sich eine

Reaktionsordnung von eins. Alle Versuche wurden unter Zugabe von Essigsäure durchgeführt. Für einen Reaktionsdruck von 250 bar wurde eine Aktivierungsenergie von 37 kJ mol^{-1} ermittelt.

Ein Vergleich der Versuchsergebnisse von Richter bezüglich der Bildung von Tetrahydrofuran und der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Bildung von Tetrahydropyran, Oxepan, Ethylenoxid und Propylenoxid via Dehydratisierung aus den entsprechenden Diolen zeigt, dass nur die fünf- (Tetrahydrofuran) und sechsgliedrigen (Tetrahydropyran) zyklischen Ether unter nah- und überkritischen Bedingungen herzustellen sind. Oxepan, der siebengliedrige Ether entsteht nur in sehr geringen Mengen. Die Bildung von Ethylenoxid und Propylenoxid konnte nicht nachgewiesen werden. Hieraus lässt sich folgende Stabilitätsreihenfolge für zyklische Ether in nah- und überkritischen Wasser aufstellen: Fünfring > Sechsring > Siebenring > Vierring = Dreiring. Ein Ergebnis, das auch Molnar und Bartok [1981] bei ihren Untersuchungen zur Bildung zyklischer Ether aus Diolen erhielten.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Dehydratisierungen und polaren Umlagerungen zeigte sich, dass auf die Zugabe von sauren Katalysatoren teilweise verzichtet werden kann oder zumindest die Menge des zugesetzten Katalysators verringert werden kann. Bezüglich der drei untersuchten Systeme gilt es noch einige grundsätzliche Fragen zu klären, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr bearbeitet werden konnten.

1,2 – Propandiol konnte ohne Zugabe von Säure umgesetzt werden. Hier sollte durch weitere Untersuchungen der Einfluss der Eingangskonzentration auf den Umsatz bestimmt werden. Im Weiteren sollte nach Zusätzen gesucht werden, die eine Umsatzsteigerung begünstigen. Hier scheint die Untersuchung des Einflusses ionischer Zusätze ein interessanter Ansatz.

Auch bei der Dehydratisierung von 1,2 – Ethandiol ist der Einfluss der Eingangskonzentration und der Einfluss ionischer Zusätze von großem Interesse. Zusätzlich gilt es, die Ergebnisse, die durch Schwefelsäurezugabe erreicht werden konnten, zu bestätigen. Bei diesen Untersuchungen hat sich die Stabilität der Thermolemente als problematisch erwiesen. Dies ist ein typisches Beispiel für die

Problematik der Materialstabilität unter nah- und überkritischen Bedingungen. Oft treten bei der Verwendung herkömmlichen Reaktormaterialien starke Korrosionserscheinungen auf, so dass die Suche nach beständigen Materialien immer noch einen wichtigen Forschungsschwerpunkt darstellen sollte.

8. Literaturverzeichnis

Aced, G.; Möckel, H. J.; *Liquidchromatographie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, **1991**, S. 95-97.

Antal M.J. Jr., Mok W.S.L., Roy J.C., Raissi A.-T., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **8**, **1985**, 291-303.

Antal, M.J. et al., Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water, in *Supercritical Fluids* (Squires und Paulaitis Hrg.), Washington DC, ACS Symposium Series 329, **1987**, 77-86.

Benjamin B., Collins C.J., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, **1956**, 4329-4337.

Boock, L., Wu, B., LaMarca, C., Klein, M., Paspek, S., *Chemtech*, December, **1992**, 719-723.

Bouchoux G., Choret N., Flammang R., *J. Phys. Chem. A* **101**, **1997**, 4271-4282.

Bunton C.A., Hadwick T., Llewellyn D.R., Pocker Y., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 402-408.

Bröll D., *Dissertation*, TU Darmstadt, **2001**.

Bühler J. *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2000**.

Clifford T., *Fundamentals of Supercritical Fluids*, Oxford University Press, Inc., New York **1999**.

Conolly J., *J.Chem.Eng.Data.*, **11** (1), **1966**, 13ff.

Connors K.A., *Chemical Kinetics - The Study of Reaction Rates in Solution*, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**.

David W, Kusserow B., *GC-Tips Problemlösungen rund um den Gaschromatographen*, 1. Aufl., Hoppenstedt, Darmstadt, **1999**.

David W., *LABO*, 7-8, **1994**, 62-68.

D. R. Deans, *J. Chromatogr.* 289, **1984**, 43-51.

W. David, *LABO* **1994**, 7-8, 62-68.

Debenedetti P.G., *AIChE J.*, 36, **1990**, 1289-1298.

Dudziak K.H., Franck E.U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70, **1967**, 1120 – 1128.

Duncan J.F., Lynn K.R., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3512-3519.

Duncan J.F., Lynn K.R., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3519-3524.

Duncan J.F., Lynn K.R., *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3512-3519.

Engelhardt, H., *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, **1977**, S. 68-72.

Franck E.U., *Journal of Solution Chemistry.*, 2, **1973**, 339-356.

Franck, E.U., *Z. Phys. Chem.*, 269, **1988**, 1107-1120.

Frank E.U., Roth K., *Disc. Faraday Soc.*, 43, **1967**, 108-114.

Gorbaty Y.E., Kalinichev A.G., *J. Phys. Chem.*, 99, **1995**, 5336-5340.

Gupta R.B., Panayiotou C. G., I.C. Sanchez, K.P. Johnston, *AIChE Journal.*, 38, **1992**, 1243-1253.

Haar C., Gallagher J.S., Kell G.S., *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing,

Washington DC, **1984**.

Herlihy K.P., *Aust. J. Chem.* 35(11), **1982**, 2221-2228.

Herlihy K.P., *Aust. J. Chem.* 34(1), **1981**, 107-114.

Th. Hirth, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97, **1993**, 1091-1098.

Hirth T., *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **1992**.

Huang S., Daehling K., Carleson T.E., Abdel-Latif M., Taylor P., Wai C., Prop A, *Supercrit. Fluid. Sci. Technol.* 406(**1989**)287-300.

Hoffmann M.M., Conradi M.S., *J. Am. Chem. Soc* 119 (16), **1997**, 3811-3817.

Homann Klaus H., *Reaktionskinetik*, Steinkopff Verlag.,
Darmstadt **1975**.

Ikushima Y., Sato O., Yokoyama T., *J. Org. Chem.*, **1998**, 9100-9102.

Ikushima Y., Hatakeda K., Sato O., Yokoyama T., Arai M., *J. Am. Chem. Soc.* 122, **2000**, 1908-1918.

Jappas M.L., Franck E.U., *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 89, **1985**, 1268ff.

Johnston K.P., Haynes C., *AIChE J.*, 33, **1987**, 2017ff.

Kalinichev A.G., *Z.Naturforschung.*, 46a, **1991**, 433-444.

Katritzky A., Allen S.M.; Siskin M., *Acc. Chem. Res.* 29, **1996**, 399-406.

Kaul C., *Dissertation*, TU Darmstadt, **1995**.

Korzenski M.B., Kolis J. W., *Tetrahedron Lett.*, 38, **1997**, 5611-5614.

Krämer A., *Dissertation*, TU Darmstadt, **2001**.

Krämer A., *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1996**.

Krammer P., *Dissertation*, TU Darmstadt, **1998**.

Kriksunov L.B. and Macdonald D.D., *J. Electrochem. Soc.*, 142, **1995**, 4069-4073.

Kritzer P., Boukis N. und Dinjus E., *Materials and Corrosion*, 48, **1997**, 799-805.

Kritzer P., Boukis N., Dinjus E., *Corrosion*, 54, **1998a**, 689-699.

Kritzer P., Boukis N., Dinjus E., *Materials and Corrosion*, 49, **1998b**, 1-16.

Krukonis V., Brunner G., Perrut M., in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Vol. 1 (Strasbourg, Frankreich), **1994**, 1-22.

Kuhlmann B., Arnett E.M., Siskin M., *J. Org. Chem.* 59, **1994**, 3098-3101.

Lamb W.J., Hoffman G.A., Jonas J., *J.Chem.Phys.*, 74, **1981**, 6875-6880.

Loschek R., *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1999**.

March J., *Advanced organic chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**.

Marshall W.L., Franck E.U., *J.Phys.Chem.Ref.Data.*, **1981**, 10, 295-304.

Mittelstädt S., *Dissertation*, TU Darmstadt, **1998**.

Mizan T.I., Savage P.E., Ziff R.M. in: *Innovations in Supercritical Fluids: Science and Technologie*, Bd. 608, ACS Symp.Ser., Washington DC, **1995**, 47-64.

Maier S., Franck. E.U., Ber Bunsenges.Phys.Chem., 70, **1966**, 639-645.

Mitton D.B., Marrone P.A., Latanision R.M., J. Electrochem. Soc., 143, **1996**, 59-61.

Moore J.W., Pearson R.G. *Kinetics and Mechanism*, 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, **1981**.

Narayan, R., Antal, M.J., Kinetic Elucidation of the Acid-Catalyzed Mechanism of 1-Propanol Dehydration in Supercritical Water, in *Supercrit. Fluid Sci. Tech.*, Washington DC, ACS Symposium Series, 406, **1989**, 226-241

Narayan, R., Antal, M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, **1990**, 1927-1931.

Noyes A.A., „The Electrical Conductivity of Aqueous Solutions“, Carnegie Institution of Washington, Washington D.C., Publ. No. 63 **1907**.

Oscarson J.L., Gillespie S.E., Christensen J.J., Izatt R.M. and Brown P.R., *J. Sol. Chem.* 17; **1988**; 865-885.

Pitzer K.S., Pabalan R.T., *Geochim.Cosmochim.Acta.*, 50, **1986**, 1445ff.

Pocker Y., Ronald B.P., *J. Am. Chem. Soc.* 92(11), **1970**, 3385-3392.

Ramayya S., Brittain A., De Almeida C., Mok W., Antal M.J, *FUEL.*, 66, **1987**, 1364-1371.

Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4. Aufl., McGraw-Hill Book Company, New York, **1984**, 126-147.

Richter, *Diplomarbeit*, TU Darmstadt, **1998**.

Richter, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2002**.

Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I., Martino C.J., Brock E. E., *AIChE Journal.*, 41 (7), **1995** , 1723-1778.

Seward T.N., Franck E.U., *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 85, **1981**, 2ff.

Shaw R.W, Brill T.B., Clifford A.A, Eckert C.A., Franck E.U., *Supercritical Water* in: *C&EN*, **1991**, 26-38.

Subramaniam, B.; McHugh, M.A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, **1986**, 1-12.

Sykes P., *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.

Tester J.W., Holgate H.R., Armellini F.J., Webley P.A. in: *Supercritical Water Oxidation Technology*, ACS Symposium Series, Atlanta, **1991**, 1-58.

Thomas A.J., Gloyne E.F., *Technical Report CRWR 229*, Austin Texas, **1991**.

Tödtheide K., *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 86, **1982**, 1005-1016.

Uematsu M., Franck E.U., *J.Phys.Chem.Ref.Data.*, 9, **1980**, 1291-1306.

Unger, K. K.; *Handbuch der HPLC*, GIT-Verlag, **1989**, Band 1, S. 84-85

Van Konynenburg, P. H., Scott, R. L., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 298A, **1980**, 495-540.

Weingärtner H. et al., *Water*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Gerhartz W. et al., Hrsg.), 5. Aufl., Bd. A28, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**, 4-95.

West, M.A.B., Gray, M.R.; *Can. J. Chem. Eng.*, 65, **1987**, 645-650

Whalley,E.;*Chem. Ber.Bunsen-ges. Phys. Chem.*, 70, 9/10, **1966**, 958-968

Wu. B.C., Klein M.T., Sandler S.I., *Ind.Eng.Chem.Res.*, 30, **1991**, 822-828.

Xu X., De Almeida C., Antal M.J. Jr., *J. Supercrit. Fluids*, 3, **1990**, 228 – 232.

9. Anhang

9.1 Herstellerlisten

9.1.1 Chemikalien

Name	Summenformel	Molmasse M / g mol^{-1}	Hersteller	Reinheit/ %
1 – Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,10	Acros Organics	> 99 %
1,2 – Ethandiol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	Acros Organics	99,5 %
1,2 – Propandiol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	76,10	BASF AG	> 99 %
1,3 – Propandiol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	76,10	Acros Organics	98 %
1,4 – Dioxan	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,11	Fluka Chemie AG	> 99,5 %
1,5-Pentandiol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	104,15	Acros	> 98 %
1,6-Hexandiol	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	118,18	Acros	> 97 %
1-Methoxy-2-propanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90,12	Merck KgAa	> 99,5 %
2 – Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,10	Acros Organics	> 99,5 %
2,2'-Dihydroxydiethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	106,12	Merck KgAa	99 %
2,2'-Dihydroxypropylether	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	134,18	Merck KgAa	> 98 %
2-Methyl-1,3-butadien	C_5H_8	68,12	Merck KgAa	> 98 %
Acetaldehyd	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	44,05	Acros Organics	99,5 %
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	Riedel-de- Haen	99 %
Acetylaceton	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,12	Merck EuroLab GmbH	> 99,5 %

Name	Summenformel	Molmasse M / g mol^{-1}	Hersteller	Reinheit/ %
Acrylsäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	72,06	Fluka Chemie AG	> 99 %
Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	Fluka Chemie AG	> 98 %
Amberlite®IR-120 Kationenaustauscher (H+)	-	(16 – 45 mesh)	Fluka Chemie AG	-
Ameisensäure	CH_2O_2	46,03	Acros Organics	> 99 %
Diethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	74,12	Fluka Chemie AG	> 99,8 %
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	60,05	Riedel-de- Haen	> 99 %
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	Riedel-de- Haen	99,8 %
Ethylacetat	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88,11	Fluka Chemie	> 99,5 %
Formaldehyd	CH_2O	30,03	Acros Organics	37 %
Glyzerin	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,09	Solvay Deutschland	> 99,5 %
Helium	He	4,00	Linde Gas AG	99,996 %
Methanol	CH_4O	32,04	Roth	> 99,9 %
Methylacetat	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	74,08	Fluka Chemie AG	> 99,5 %
Natriumsulfat	Na_2SO_4	142,04	Acros Organics	99 %
Oxepan	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	100,16	Lancaster	98 %
Propanal	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	Acros Organics	> 99,5 %

Name	Summenformel	Molmasse M / g mol^{-1}	Hersteller	Reinheit/ %
Propylenoxid	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	Fluka Chemie AG	> 99,5 %
Pyran			Fluka	> 98 %
Schwefelsäure	H_2SO_4	98,12	Riedel-de- Haen	20 %
Stickstoff	N_2	28,01	Linde Gas AG	99,996 %
Wasserstoff	H_2	2,02	Linde Gas AG	99,999 %
Wasserstoffperoxidlösung	H_2O_2	34,01	Degussa	~ 35 %
Wasserstoffperoxidlösung	H_2O_2	34,01	Degussa AG	35 %

9.1.2 Geräte und Ersatzteile

Phasengleichgewichtsanlage

Gerät	Hersteller	Typ
Spindelpressen	HIP/ PTG Technology GmbH	Pressure 62-6-10
Sichtzelle	Institutswerkstatt der Darmstadt, FB Chemie	TU Eigenbau
Kühler	Institutswerkstatt der Darmstadt, FB Chemie	TU Eigenbau
Drucksensor	Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG	8103-500
Druckanzeigergerät	Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG	Semmeg 9000
Temperaturregler	EUROTHERM GmbH	Regler Kompakt-Regler

Gerät	Hersteller	Typ
Saphirfenster	BIEG Badische Industrie- Edelstein GmbH	

Versuchsanlage/ Strömungsrohr

Gerät	Hersteller	Typ
Waagen	Sartorius	LC 6200
Hochdruckpumpen	Orlita	MhS 15/5
Kompressor	NOVA Werke Deutschland	554.2121
Gasmassflow	Wagner Mess- und Regeltechnik	Eigenbau
Blasen-Pulsationsdämpfer	Flowguard Prozesstechnik	HG-10-500-EPT
H ₂ O ₂ – Zersetzer	HIP/ PTG Pressure Technology	
Widerstandsheizung (H ₂ O)	Burmeister	Ringkerntrafo
Heizband (org. Leitung)	Horst	200 W m ⁻¹
Reaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Rohröfen	Horst	Zone 1/ 2: 1,6/ 2 kW
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Pneumat. Regelventil	Badger Meter Europa	RECO-PN 70 MPa
Phasenseparator	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Kälte-Thermostat	Engmann	
Vakuumpumpe	Leybold-Heraeus	
Drucksensor	Burster Präzisionstechnik	8201-5800
Druckregler	EUROTHERM Regler	
Temperaturregler	EUROTHERM Regler	
Gaszähler	Schlumberger Rombach	
Thermoelemente	Temperatur Messelemente Hettstedt	
Steuerungssoftware	Intelligent Instrumentation	Visual Designer 4.0

Gerät	Hersteller	Typ
Leitfähigkeitsmesszelle Inconel® 625	WTW BIBUS Inco Alloys Germany	
Hochdruckfittings, Berstscheibe, Hochdruckrohrleitungen, Hochdruckventile Adapter, Manometer, Ventile, Fittings, Filter, Verschraubungen, Schlauch, Druckminderer, Überströmventile, Kugelhähne, Rückschlagventil	HIP/ PTG Pressure Technology Riegler & Co B.S.T. Ventil + Fitinge	

Analytik

Gerät	Hersteller	Typ
GC-MS	Fisons Instruments	GC 8060 MS CB
HPLC	Varian Deutschland GmbH	Pro Star 201/ 350 RI
AAS	Varian Deutschland GmbH	AA-1275
pH-Wert Messgerät	WTW Wissenschaftlich- Technische Werkstätten GmbH	pH 330/SET
GC-Säule (MS)	CS-Chromatographie Service GmbH	FFAP, 50 m
HPLC Säule	Interaction Chromatography Inc.	ION-300
GC Spritzen	Hamilton Deutschland GmbH	
GC-/ HPLC-Zubehör, Edelstahlkapillaren	CS-Chromatographie Service GmbH	

Batchreaktor

Gerät	Hersteller	Typ
Vorheizung	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	
Reaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	
Überströmventil	B.E.S.T. Ventil + Fitting GmbH	SS-4R3A5
Spindelpresse	HIP/ PTG Technology	Pressure 62-6-10
Adapter, Manometer, Ventile, Fittinge, Filter, Verschraubungen, Schlauch, Druckminderer, Überströmventile, Kugelhähne, Rückschlagventil	Riegler & Co	B.S.T. Ventil + Fittinge

Versuchsanlage/ Strömungsrohr

Gerät	Hersteller	Typ
Vorheizung	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	
Reaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	
Überströmventil	B.E.S.T. Ventil + Fitting GmbH	SS-4R3A5
Waagen	Sartorius	LC 6200
Hochdruckpumpen	Orlita	MhS 15/5
Adapter, Manometer,	Riegler & Co	

9.2 Tabellen zur Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol

Tab. 9-1 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 300 °C und 23 MPa

($\rho = 0,7401 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
300	23	49,5	0	0,0	0,0000	0,4863	0,0000	0,0	-
300	23	49,5	74	29,8	0,0022	0,4634	-0,0482	4,7	9,5
300	23	49,5	116	19,0	0,0026	0,4553	-0,0658	6,4	8,4
300	23	49,5	180	12,2	0,0057	0,4459	-0,0866	8,3	14,1
300	23	49,5	249	8,8	0,0084	0,4270	-0,1300	12,2	14,2

Tab. 9-2 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 330 °C und 23 MPa

($\rho = 0,6758 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
330	23	49,5	0	0,0	0,4440	0,0000	0,0000	0,0	-
330	23	49,5	73	27,4	0,4193	0,0096	-0,1888	5,6	38,8
330	23	49,5	120	16,7	0,4085	0,0135	-0,2076	8,0	37,9
330	23	49,5	179	11,2	0,4020	0,0214	-0,2189	9,5	51,0
330	23	49,5	237	8,5	0,3850	0,0336	-0,2575	13,3	56,9

Tab. 9-3 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 350 °C und 23 MPa

($\rho = 0,6168 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
350	23	49,5	0	0,0	0,4053	0,0000	0,0000	0,0	-
350	23	49,5	66	27,8	0,3217	0,0236	-0,2308	20,6	28,2
350	23	49,5	119	15,4	0,3326	0,0124	-0,1975	17,9	17,1
350	23	49,5	174	10,5	0,3032	0,0348	-0,2902	25,2	34,1
350	23	49,5	258	7,1	0,2672	0,0662	-0,4165	34,1	48,0

Tab. 9-4 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 380 °C und 23 MPa($\rho = 0,21099 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
350	23	49,5	0	0,0	0,1386	0,0000	0,0000	0,0	-
350	23	49,5	36	17,3	0,1276	0,0053	-0,0826	7,9	47,9
350	23	49,5	55	11,4	0,1178	0,0104	-0,1629	15,0	49,8
350	23	49,5	76	8,2	0,1030	0,0176	-0,2971	25,7	49,4
350	23	49,5	115	5,4	0,1008	0,0192	-0,3187	27,3	50,8

Tab. 9-5 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 400 °C und 23 MPa($\rho = 0,13371 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
400	23	49,5	0	0	0,0879	0,0000	0,0000	0	-
400	23	49,5	27	14,8	0,0820	0,0011	-0,0691	6,7	18,0
400	23	49,5	56	7,2	0,0770	0,0041	-0,1319	12,4	37,8
400	23	49,5	80	5,0	0,0667	0,0081	-0,2754	24,1	38,1
400	23	49,5	104	3,8	0,0658	0,0095	-0,2894	25,1	43,2

Tab. 9-6 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 300 °C und 25 MPa($\rho = 0,7433 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
300	25	49,5	0	0,0	0,4884	0,0000	0,0000	0,0	-
300	25	49,5	71	31,3	0,4444	0,0060	-0,0942	9,0	13,7
300	25	49,5	118	18,6	0,4515	0,0099	-0,0785	7,5	26,8
300	25	49,5	179	12,4	0,4414	0,0191	-0,1011	9,6	40,6
300	25	49,5	247	8,9	0,4275	0,0241	-0,1330	12,5	39,7

Tab. 9-7 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 350 °C und 25 MPa($\rho = 0,6257 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
350	25	49,5	0	0	0,4111	0,0000	0,0000	0	-
350	25	49,5	75	24,7	0,3724	0,0105	-0,0988	9,4	27,2
350	25	49,5	152	12,2	0,3360	0,0425	-0,2018	18,3	56,6
350	25	49,5	183	10,1	0,3350	0,0500	-0,2048	18,5	65,6
350	25	49,5	271	6,9	0,3215	0,0659	-0,2459	21,8	73,5

Tab. 9-8 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 380 °C und 25 MPa($\rho = 0,45 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
380	25	49,5	0	0	0,2957	0,0000	0,0000	0,0	-
380	25	49,5	43	30,9	0,2618	0,0100	-0,1217	11,5	29,6
380	25	49,5	58	22,9	0,2471	0,0169	-0,1794	16,4	34,9
380	25	49,5	77	17,3	0,2427	0,0237	-0,1974	17,9	44,8
380	25	49,5	100	13,3	0,2209	0,0405	-0,2914	25,3	54,3
380	25	49,5	176	7,6	0,1954	0,0765	-0,4141	33,9	76,3
380	25	49,5	182	7,3	0,2058	0,0643	-0,3625	30,4	71,5

Tab. 9-9 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 400 °C und 25 MPa($\rho = 0,1666 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
400	25	49,5	0	0,0	0,1095	0,0000	0,0000	0,0	-
400	25	49,5	30	16,6	0,1032	0,0006	-0,0586	5,7	10,4
400	25	49,5	45	11,0	0,1024	0,0012	-0,0667	6,5	16,4
400	25	49,5	51	9,7	0,0964	0,0021	-0,1268	11,9	15,8
400	25	49,5	75	6,6	0,0989	0,0045	-0,1019	9,7	42,9
400	25	49,5	100	5,0	0,0966	0,0097	-0,1249	11,7	75,1
400	25	49,5	148	3,3	0,0931	0,0159	-0,1622	15,0	97,2
400	25	49,5	160	3,1	0,0853	0,0241	-0,2489	22,0	99,8

Tab. 9-10 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 300 °C und 30 MPa $(\rho = 0,7509 \text{ kg L}^{-1})$.

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
300	30	49,5	0	0,0	0,4934	0,0000	0,0000	0,0	-
300	30	49,5	97	23,1	0,4604	0,0038	-0,0691	6,7	11,6
300	30	49,5	125	17,8	0,4622	0,0055	-0,0653	6,3	17,8
300	30	49,5	148	15,1	0,4656	0,0066	-0,0580	5,6	23,7
300	30	49,5	182	12,2	0,4608	0,0085	-0,0682	6,6	26,3

Tab. 9-11 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 330 °C und 30 MPa $(\rho = 0,693 \text{ kg L}^{-1})$.

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
330	30	49,5	0	0,0	0,4553	0,0000	0,0000	0,0	-
330	30	49,5	73	28,0	0,4098	0,0081	-0,1054	10,0	17,8
330	30	49,5	90	23,0	0,3986	0,0136	-0,1331	12,5	24,0
330	30	49,5	125	16,5	0,3839	0,0182	-0,1707	15,7	25,5
330	30	49,5	148	13,9	0,3850	0,0222	-0,1678	15,4	31,5
330	30	49,5	188	10,9	0,3713	0,0277	-0,2039	18,4	33,0

Tab. 9-12 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 350 °C und 30 MPa $(\rho = 0,6443 \text{ kg L}^{-1})$.

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	t/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
350	30	49,5	0	0,0	0,4233	0,0000	0,0000	0,0	-
350	30	49,5	95	20,2	0,3499	0,0320	-0,1904	17,3	43,6
350	30	49,5	121	15,8	0,3425	0,0383	-0,2119	19,1	47,3
350	30	49,5	158	12,1	0,3244	0,0454	-0,2661	23,4	45,9
350	30	49,5	183	10,5	0,3393	0,0547	-0,2213	19,9	65,1

Tab. 9-13 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 380 °C und 30 MPa
($\rho = 0,534 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
380	30	49,5	0	0,0	0,3509	0,0000	0,0000	0,0	-
380	30	49,5	71	22,5	0,2558	0,0672	-0,3161	27,1	70,7
380	30	49,5	117	13,6	0,2222	0,0972	-0,4568	36,7	75,6
380	30	49,5	124	12,8	0,2008	0,1029	-0,5582	42,8	68,6
380	30	49,5	147	10,8	0,2039	0,0997	-0,5428	41,9	67,9
380	30	49,5	151	10,5	0,1750	0,1147	-0,6958	50,1	65,2

Tab. 9-14 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 400 °C und 30 MPa
($\rho = 0,3581 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
400	30	49,5	0	0,0	0,2353	0,0000	0,0000	0,0	-
400	30	49,5	50	21,2	0,2016	0,0284	-0,1544	14,3	84,3
400	30	49,5	74	14,3	0,1718	0,0528	-0,3145	27,0	83,1
400	30	49,5	102	10,5	0,1515	0,0750	-0,4401	35,6	89,5
400	30	49,5	125	8,5	0,1283	0,0980	-0,6065	45,5	91,6

Tab. 9-15 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 300 °C und 35 MPa
($\rho = 0,758 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
300	35	49,5	0	0,0	0,4980	0,0000	0,0000	0,0	-
300	35	49,5	148	15,2	0,4682	0,0028	-0,0617	6,0	9,4
300	35	49,5	180	12,5	0,4759	0,0025	-0,0454	4,4	11,5

Tab. 9-16 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 350 °C und 35 MPa($\rho = 0,659 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
350	35	49,5	0	0,0	0,4330	0,0000	0,0000	0,0	-
350	35	49,5	126	15,6	0,3755	0,0339	-0,1544	13,3	59,0
350	35	49,5	141	13,8	0,3717	0,0414	-0,3145	14,1	67,5
350	35	49,5	183	10,7	0,3401	0,0611	-0,4401	21,5	65,8
350	35	49,5	241	8,1	0,3214	0,0827	-0,6065	25,8	74,2

Tab. 9-17 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 380 °C und 35 MPa($\rho = 0,5701 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
380	35	49,5	0	0,0	0,3746	0,0000	0,0000	0,0	-
380	35	49,5	119	14,3	0,2891	0,0329	-0,2591	22,8	38,5
380	35	49,5	146	11,6	0,2405	0,0753	-0,4430	35,8	56,1
380	35	49,5	176	9,6	0,2141	0,1050	-0,5594	42,8	65,5

Tab. 9-18 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 400 °C und 35 MPa($\rho = 0,4749 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
400	35	49,5	0	0,0	0,3120	0,0000	0,0000	0,0	0,0
400	35	49,5	61	23,2	0,2428	0,0385	-0,2507	22,2	55,7
400	35	49,5	129	10,9	0,2365	0,0550	-0,2772	24,2	72,8
400	35	49,5	147	9,6	0,2119	0,0886	-0,3870	32,1	88,4
400	35	49,5	177	8,0	0,2036	0,0942	-0,4270	34,8	86,9

Tab. 9-19 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 300 °C, 25 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
300	25	49,5	0	0	0,4884	0,0000	0,0000	0,0	-
300	25	49,5	98	22,6	0,2866	0,1979	-0,5329	41,3	98,1
300	25	49,5	124	17,8	0,2480	0,2024	-0,6775	49,2	84,2
300	25	49,5	147	15,0	0,1530	0,3291	-1,1607	68,7	98,1
300	25	49,5	175	12,6	0,1917	0,2789	-0,9349	60,7	94,0

Tab. 9-20 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 350 °C, 25 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
350	25	49,5	0	0,0	0,4111	0,0000	0,0000	0,0	-
350	25	49,5	98	18,9	0,0481	0,3555	-2,1449	88,3	98,0
350	25	49,5	129	14,5	0,0331	0,3660	-2,5191	91,9	96,8
350	25	49,5	146	12,8	0,0270	0,3755	-2,7240	93,4	97,8

Tab. 9-21 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Propandiol bei 380 °C, 400 °C, 25 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{POH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{POA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{POH})/c_0(\text{POH}))$	U/ %	S/ %
380	25	49,5	0	0,0	0,2957	0,0000	0,0000	0,0	-
380	25	49,5	76	17,6	0,0545	0,2179	-1,6919	81,6	90,3
380	25	49,5	105	12,8	0,0416	0,2460	-1,9613	85,9	96,8
380	25	49,5	146	9,1	0,0365	0,2517	-2,0932	87,7	97,1
380	25	49,5	177	7,5	0,0209	0,2595	-2,6511	92,9	94,4
400	25	49,5	0	0,0	0,1095	0,0000	0,0000	0,0	-
400	25	49,5	50	9,9	0,0395	0,0614	-1,0182	63,9	87,8
400	25	49,5	73	6,8	0,0232	0,0820	-1,5522	78,8	95,1

9.3 Tabellen zur Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol

Tab. 9-22 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 300 °C, 25 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,7433 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
300	25	49,5	0	0,0	0,5988	0,0000	0,0000	0,0	0,0
300	25	49,5	120	18,4	0,5741	0,0113	-0,0420	4,1	45,7
300	25	49,5	150	14,7	0,5636	0,0119	-0,0605	5,9	33,8
300	25	49,5	168	13,2	0,5569	0,0115	-0,0724	7,0	27,5

Tab. 9-23 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 350 °C, 25 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,6257 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
350	25	49,5	0	0,0	0,5040	0,0000	0,0000	0,0	-
350	25	49,5	72	25,9	0,4733	0,0190	-0,0629	6,1	61,8
350	25	49,5	121	15,3	0,4618	0,0290	-0,0876	8,4	68,6
350	25	49,5	150	12,4	0,4422	0,0414	-0,1309	12,3	66,9
350	25	49,5	199	9,3	0,4438	0,0413	-0,1272	11,9	68,6

Tab. 9-24 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 380 °C, 25 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,45 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{Ethdiol}))$	U/ %	S/ %
380	25	49,5	0	0,0	0,3625	0,0000	0,0000	0,0	0,0
380	25	49,5	41	32,7	0,3490	0,0118	-0,0378	3,7	88,0
380	25	49,5	52	25,5	0,3414	0,0181	-0,0599	5,8	85,7
380	25	49,5	65	20,7	0,3373	0,0215	-0,0722	7,0	85,3
380	25	49,5	84	15,9	0,3278	0,0310	-0,1006	9,6	89,3
380	25	49,5	97	13,7	0,3144	0,0421	-0,1422	13,3	87,6

Tab. 9-25 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 400 °C, 25 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,1666 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
400	25	49,5	0	0,0	0,1342	0,0000	0,0000	0,0	-
400	25	49,5	41	11,9	0,1265	0,0024	-0,0588	5,7	31,0
400	25	49,5	51	9,7	0,1245	0,0028	-0,0754	7,3	28,7
400	25	49,5	60	8,3	0,1234	0,0032	-0,0836	8,0	29,5

Tab. 9-26 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 300 °C, 30 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,7509 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
300	30	49,5	0	0,0	0,6049	0,0000	0,0000	0,0	0,0
300	30	49,5	129	17,2	0,5666	0,0146	-0,0654	6,3	38,1
300	30	49,5	150	14,9	0,5584	0,0179	-0,0800	7,7	38,6

Tab. 9-27 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 330 °C, 30 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,693 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
330	30	49,5	0	0,0	0,5582	0,0000	0,0000	0,0	-
330	30	49,5	75	27,3	0,4951	0,0186	-0,1200	11,3	29,4
330	30	49,5	121	17,0	0,4822	0,0221	-0,1465	13,6	29,0
330	30	49,5	154	13,3	0,4756	0,0253	-0,1603	14,8	30,6
330	30	49,5	188	10,9	0,4665	0,0268	-0,1796	16,4	29,2

Tab. 9-28 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 350 °C, 30 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,6443 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
350	30	49,5	0	0,0	0,5190	0,0000	0,0000	0,0	-
350	30	49,5	125	15,3	0,4470	0,0349	-0,1493	13,9	48,5
350	30	49,5	150	12,8	0,4379	0,0408	-0,1699	15,6	50,3
350	30	49,5	181	10,6	0,4184	0,0438	-0,2155	19,4	43,6
350	30	49,5	201	9,5	0,4006	0,0502	-0,2590	22,8	42,4

Tab. 9-29 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 380 °C, 30 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,534 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
380	30	49,5	0	0,0	0,4302	0,0000	0,0000	0,0	0,0
380	30	49,5	53	29,7	0,3810	0,0259	-0,1214	11,4	52,6
380	30	49,5	82	19,4	0,3697	0,0332	-0,1514	14,0	55,0
380	30	49,5	111	14,3	0,3654	0,0424	-0,1632	15,1	65,5
380	30	49,5	256	6,2	0,3110	0,0742	-0,3242	27,7	62,3

Tab. 9-30 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 400 °C, 30 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,3581 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
400	30	49,5	0	0,0	0,2885	0,0000	0,0000	0,0	0,0
400	30	49,5	70	15,1	0,2638	0,0187	-0,0892	8,5	75,8
400	30	49,5	100	10,7	0,2566	0,0230	-0,1171	11,0	72,3
400	30	49,5	131	8,1	0,2517	0,0256	-0,1362	12,7	69,6
400	30	49,5	150	7,1	0,2510	0,0269	-0,1390	13,0	71,9

Tab. 9-31 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 300 °C, 35 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,758 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
300	35	49,5	0	0,0	0,6106	0,0000	0,0000	0,0	-
300	35	49,5	116	19,4	0,5708	0,0157	-0,0675	6,5	39,5
300	35	49,5	149	15,1	0,5660	0,0198	-0,0758	7,3	44,4
300	35	49,5	175	12,9	0,5520	0,0265	-0,1009	9,6	45,3

Tab. 9-32 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 330 °C, 35 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,7035 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
330	35	49,5	0	0,0	0,5667	0,0000	0,0000	0,0	-
330	35	49,5	93	22,4	0,4723	0,0202	-0,1822	16,7	21,4
330	35	49,5	119	17,6	0,4620	0,0203	-0,2043	18,5	19,4
330	35	49,5	153	13,6	0,4611	0,0262	-0,2062	18,6	24,8
330	35	49,5	176	11,9	0,4607	0,0294	-0,2070	18,7	27,7
330	35	49,5	239	8,7	0,4519	0,0324	-0,2263	20,2	28,3

Tab. 9-33 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 350 °C, 35 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,659 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
350	35	49,5	0	0,0	0,5190	0,0000	0,0000	0,0	-
350	35	49,5	73	26,2	0,4753	0,0117	-0,0881	8,4	26,8
350	35	49,5	100	19,1	0,4482	0,0292	-0,1467	13,6	41,2
350	35	49,5	124	15,5	0,4348	0,0418	-0,1769	16,2	49,7
350	35	49,5	144	13,3	0,4334	0,0479	-0,1803	16,5	55,9
350	35	49,5	178	10,7	0,4283	0,0542	-0,1922	17,5	59,8

Tab. 9-34 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 380 °C, 35 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,5701 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
380	35	49,5	0	0,0	0,4592	0,0000	0,0000	0,0	-
380	35	49,5	59	28,8	0,3979	0,0398	-0,1434	13,4	64,8
380	35	49,5	87	19,5	0,3791	0,0513	-0,1918	17,5	64,1
380	35	49,5	106	15,9	0,3707	0,0555	-0,2141	19,3	62,7
380	35	49,5	117	14,4	0,3711	0,0603	-0,2131	19,2	68,4
380	35	49,5	139	12,2	0,3427	0,0628	-0,2927	25,4	53,9
380	35	49,5	159	10,6	0,3342	0,0613	-0,3177	27,2	49,1

Tab. 9-35 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 400°C, 35 MPa und Zugabe von Essigsäure (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,4749 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
400	35	49,5	0	0,0	0,3826	0,0000	0,0000	0,0	-
400	35	49,5	103	13,8	0,3056	0,0500	-0,2246	20,1	65,0
400	35	49,5	118	11,9	0,3017	0,0741	-0,2374	21,1	91,6
400	35	49,5	154	9,2	0,2925	0,0790	-0,2683	23,5	87,8
400	35	49,5	180	7,8	0,2718	0,0758	-0,3419	29,0	68,4
400	35	49,5	210	6,7	0,2694	0,0760	-0,3508	29,6	67,2

Tab. 9-36 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 350°C, 25 MPa und Zugabe von Schwefelsäure (0,004 M) ($\rho = 0,6257 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
350	25	49,5	0	0,0	0,5040	0,0000	0,0000	0,0	-
350	25	49,5	79	23,6	0,2423	0,2023	-0,7326	51,9	77,3
350	25	49,5	91	20,4	0,2355	0,2123	-0,7608	53,3	79,1
350	25	49,5	126	14,8	0,1868	0,2648	-0,9924	62,9	83,5
350	25	49,5	148	12,5	0,1714	0,2769	-1,0784	66,0	83,3

Tab. 9-37 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 380°C, 25 MPa und Zugabe von Schwefelsäure (0,004 M) ($\rho = 0,45 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
380	25	49,5	0	0,0	0,3625	0,0000	0,0000	0,0	-
380	25	49,5	79	16,9	0,1022	0,2239	-1,2663	71,8	86,0
380	25	49,5	95	14,0	0,0972	0,2345	-1,3165	73,2	88,4
380	25	49,5	125	10,7	0,0820	0,2275	-1,4866	77,4	81,1
380	25	49,5	174	7,7	0,0820	0,2299	-1,4869	77,4	81,9

Tab. 9-38 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 350°C, 30 MPa und Zugabe von Schwefelsäure (0,004 M) ($\rho = 0,6257 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
350	30	49,5	0	0,0	0,5190	0,0000	0,0000	0,0	-
350	30	49,5	103	18,6	0,1813	0,2257	-1,0520	65,1	66,8
350	30	49,5	125	15,3	0,1490	0,2517	-1,2476	71,3	68,0
350	30	49,5	155	12,3	0,1535	0,2807	-1,2184	70,4	76,8

Tab. 9-39 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,2 - Ethandiol bei 380°C, 30 MPa und Zugabe von Schwefelsäure (0,004 M) ($\rho = 0,45 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$c(\text{EOH})/\text{mol L}^{-1}$	$c(\text{EOA})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(c(\text{EOH})/c_0(\text{EOH}))$	U/ %	S/ %
380	30	49,5	0	0,0	0,4302	0,0000	0,0000	0,0	-
380	30	49,5	78	20,5	0,0836	0,2237	-1,6376	80,6	64,6
380	30	49,5	97	16,3	0,0795	0,2417	-1,6881	81,5	68,9
380	30	49,5	128	12,4	0,0701	0,3064	-1,8139	83,7	85,1
380	30	49,5	149	10,7	0,0743	0,2963	-1,7559	82,7	83,3

9.4 Tabellen zur Dehydratisierung von 1,5 – Pentandiol

Tab. 9-40 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,5 - Pentandiol bei 300 °C, 25 MPa und Essigsäurezugabe (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,7433 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$C(\text{PentOH})/\text{mol L}^{-1}$	$C(\text{Pyran})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(C(\text{PentOH})/C_0(\text{Pyran}))$	U/ %	S/ %
300	25	16	0	0,0	0,3573	0,0000	0,0000	0,0	-
300	25	16	51	13,9	0,3372	0,0117	-0,0579	5,6	58,1
300	25	16	62	11,5	0,3357	0,0105	-0,0624	6,0	48,8
300	25	16	118	6,0	0,3308	0,0116	-0,0772	7,4	43,5

Tab. 9-41 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,5 - Pentandiol bei 350 °C, 25 MPa und Essigsäurezugabe (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,6257 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$C(\text{PentOH})/\text{mol L}^{-1}$	$C(\text{Pyran})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(C(\text{PentOH})/C_0(\text{Pyran}))$	U/ %	S/ %
350	25	16	0	0,0	0,3133	0,0000	0,0000	0,0	-
350	25	16	46	13,7	0,2572	0,0416	-0,1976	17,9	74,1
350	25	16	52	12,1	0,2571	0,0454	-0,1980	18,0	80,7
350	25	16	139	4,5	0,2029	0,0593	-0,4347	35,3	53,7
350	25	16	299	2,1	0,1444	0,1067	-0,7744	53,9	63,2

Tab. 9-42 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,5 - Pentandiol bei 380 °C, 25 MPa und Essigsäurezugabe (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,45 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$C(\text{PentOH})/\text{mol L}^{-1}$	$C(\text{Pyran})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(C(\text{PentOH})/C_0(\text{Pyran}))$	U/ %	S/ %
380	25	16	0	0,0	0,2160	0,0000	0,0000	0,0	-
380	25	16	25	17,55	0,1702	0,0163	-0,2387	21,2	35,6
380	25	16	59	7,31	0,1529	0,0410	-0,3459	29,2	64,8
380	25	16	92	4,71	0,1258	0,0545	-0,5409	41,8	60,4

Tab. 9-43 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,5 - Pentandiol bei 400 °C, 25 MPa und Essigsäurezugabe (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,1666 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$C(\text{PentOH})/\text{mol L}^{-1}$	$C(\text{Pyran})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(C(\text{PentOH})/C_0(\text{Pyran}))$	U/ %	S/ %
400	25	16	0	0,0	0,0800	0,0000	0,0000	0,0	-
400	25	16	37	4,4	0,0765	0,0018	-0,0439	4,3	51,6
400	25	16	46	3,5	0,0739	0,0028	-0,0796	7,6	46,1
400	25	16	70	2,3	0,0695	0,0065	-0,1402	13,1	62,3

Tab. 9-44 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,5 - Pentandiol bei 380 °C, 30 MPa und Essigsäurezugabe (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,534 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$C(\text{PentOH})/\text{mol L}^{-1}$	$C(\text{Pyran})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(C(\text{PentOH})/C_0(\text{Pyran}))$	U/ %	S/ %
380	30	16	0	0,0	0,2564	0,0000	0,0000	0,0	-
380	30	16	46	11,2	0,1982	0,0290	-0,2575	22,7	49,8
380	30	16	53	9,6	0,1909	0,0295	-0,2948	25,5	45,0
380	30	16	129	4,0	0,1675	0,0352	-0,4258	34,7	39,5
380	30	16	161	3,2	0,1585	0,0601	-0,4810	38,2	61,4

Tab. 9-45 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,5 - Pentandiol bei 400 °C, 30 MPa und Essigsäurezugabe (10 % g g⁻¹) ($\rho = 0,3581 \text{ kg L}^{-1}$).

$T/^\circ\text{C}$	p/MPa	V_R/cm^3	τ/s^{-1}	$\dot{m}/\text{g min}^{-1}$	$C(\text{PentOH})/\text{mol L}^{-1}$	$C(\text{Pyran})/\text{mol L}^{-1}$	$\ln(C(\text{PentOH})/C_0(\text{Pyran}))$	U/ %	S/ %
400	25	16	0	0,0	0,1719	0,0000	0,0000	0,0	-
400	25	16	51	6,7	0,1497	0,0059	-0,1385	12,9	26,4
400	25	16	92	3,7	0,1408	0,0141	-0,1999	18,1	45,2
400	25	16	112	3,1	0,1315	0,0203	-0,2682	23,5	50,2

Matthias Jung

Heidelberger Landstr. 383
64297 Darmstadt

Datum: 06.05.2005

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Matthias Jung)

Matthias Jung

Heidelberger Landstr. 383
64297 Darmstadt

Datum: 06.05.2005

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Matthias Jung)

Lebenslauf

Name: Matthias Jung
 Geburtsdatum: 21. August 1966
 Geburtsort: Darmstadt
 Anschrift: Heidelberger Landstraße 383
 64297 Darmstadt
 Familienstand: verheiratet, 2 Kinder
 Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1973 – 1977 Grundschole „Erich Kästner – Schule“, Darmstadt - Kranichstein
 1977 – 1986 Viktoriaschule, Darmstadt, Abschluss: Abitur („sehr gut“)

Wehrdienst:

10/1986 – 09/1990 Wehrdienst 2./Fernmeldebataillon 320, Unteroffizierslaufbahn
 08/1991 Wechsel in die Reserveoffizierslaufbahn

Hochschulbildung:

10/1990 – 08/1997 *Studium der Chemie an der TH Darmstadt*
 Fachrichtung: Chemische Technologie
 Diplomarbeit: „Gewinnung von Carbonsäuren aus verdünnten wässrigen Lösungen via Reaktivextraktion“
 Abschluss: Diplom-Ingenieur („gut“)

seit 11/1997 *Promotionsstudium an der TU Darmstadt*
Ernst Berl – Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
 Fachrichtung: Chemische Technologie

Bisherige Tätigkeiten:

11/1997 – 09/2000 *Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Ernst Berl - Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt*

10/2000 – 07/2003 *Mitarbeiter des Studienkreises Seligenstadt*
 09/2003 – 07/2004 *Mitarbeiter des Bildungszentrums Offenbach*
 und seit 09/2003

seit 10/2000 *Tätigkeit als Referent und externer Redakteur für den Bereich GPB/EP der BASF AG*

Darmstadt, den 06.05.2005

(Matthias Jung)